

UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Ein Beitrag zur Aufklärung der Hydratation
von amorphen Klinkerbestandteilen

Dipl. Chem.

F. H. Dörr

Mainz (D. 77) 1955

1955

U n t e r s u c h u n g e n i m S y s t e m



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
bei der
naturwissenschaftlichen Fakultät
der
JOHANNES-GUTENBERG-UNIVERSITÄT
ZU MAINZ

Fritz Haps Dörr
geboren in Mainz-Kastel

Mainz, 1955

Mit Genehmigung der Fakultät zum Druck gekürzt

Dekan : Prof.Dr. Rohrbach

Berichterstatter: Prof.Dr. E. Baier

Berichterstatter: Prof.Dr. F. Strassmann

Datum des Diploms 14.1.1955

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

=====

Seite

A E i n l e i t u n g

1.	System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	1/2
2.	System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	2
3.	System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	3
4.	Diskussion der Literaturangaben und Problemstellung	4/5
5.	Versuchstechnik und Ausgangsmaterial	6/7

B V e r s u c h s e r g e b n i s s e

1.	Versuch zur Reproduktion der von ZUR STRASSEN und STRÄTLING beschriebenen Bodenkörper aus der Reaktion: Meta-Kaolin-Kalk	9
2.	Versuche zur Darstellung von Gehlenithydrat aus der Reaktion: Meta-Kaolin-AS-Kalk	9
3.	Feststoffreaktionen in verdünnter Kalklösung mit Gläsern der Zusammensetzung :	
a)	C_2AS , Gehlenitglas in halbgesättigter CH-Lösung	10
b)	Reaktion von C_3AS -Glas " " " " "	11
c)	Versuche mit $\text{C}_3\text{A}_2\text{S}$ -Glas " " " " "	12
d)	Reaktion von C_3AS_2 -Glas " " " " "	12/13
4.	Feststoffreaktion in gesättigter Lösung	
a)	mit C_3AS -Glas	13/14
b)	Reaktion von C_4AS -Glas mit gesättigter CH-Lösung	14/15
c)	C_7AS -Glas mit gesättigter Kalklösung	16
d)	Reaktion von $\text{C}_6\text{A}_2\text{S}$ -Glas mit gesättigter Kalklg.	16
e)	Reaktion Meta-Kaolin-AS mit gesättigter Kalklg.	16/17
5.	Fällungen aus übersättigten Lösungen	17-19
6.	Kalkabbau	20/21
7.	Gitterkonstanten der "kalten" Hydrogranate	21-24

C Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse 23-27



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A) Eine gute Kenntnis der metastabilen und stabilen Verbindungen aus dem System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ist nicht nur aus rein wissenschaftlichen Gründen erstrebenswert. Besonders für die Zementindustrie können daraus wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden, deren technische Auswertung dazu beitragen kann, die bisherigen Mängel, besonders bezüglich des Korrosionswiderstandes, bei chemischem Angriff zu beseitigen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich indessen zunächst mit den Grundlagen für solche Korrosionsuntersuchungen. Sie soll einige Unklarheiten der bisher bekannten Arbeiten beseitigen und stellt deshalb auch nicht den Anspruch der Vollständigkeit, weil systematische Untersuchungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bisher fast völlig fehlten und selbst die Teilsysteme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ noch nicht ausreichend bekannt sind. Die Teilsysteme sind von vielen Autoren bearbeitet worden, und man findet einen Überblick über das bisher Bekannte in guter Zusammenfassung in den Büchern :

Bogue (1), The chemistry of Portland Cement

Dreyfus (4), La chimie des Cements

Kühl (10), Zementchemie

Darüber hinaus sind neue Arbeiten zu nennen :

Über das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ H.Eick u.J.D'Ans (6)

Über das System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ H.F.W. Taylor u.L.Heller (11)

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist es wohl ^{auch} erforderlich einen kurzen Überblick über die beiden Teilsysteme zu geben.

1.) System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ kommen folgende Verbindungen vor :

Als stabile Phasen : Hydrargillit AH_3 , monoklin
bei 20°C

Kalziumhydroxyd CH , hex.

Trikalziumaluminat-hexahydrat C_3AH_6 kub.
hol. $n=1,605$

Als metastabile Phasen :
bei 20°C

Dikalziumaluminat-8-hydrat C_2AH_8 , hexagonal,
als primäres Kristallisat aus Lösungen von

Ca 25-60 mg, C/100 ml u. 70-100 mg A/100 ml

Gitterkonstanten : $a_o = 8,8 \text{ \AA}$ $c_o = 10,2 \text{ \AA}$
 Brechungsindizes : $n_w = 1,506-1,510$ $n_E = 1,519-1,523$
 einax. negativ

Tetrakalziumaluminat-14-Hydrat C_4AH_{14}
 hexagonal, als primäres Kristallinat aus
 kalkreicheren Lösungen von 50 mg C/100 ml
 und 70-100 A/100 ml

Gitterkonstanten : $a_o = 8,8 \text{ \AA}$ $c_o = 8,2 \text{ \AA}$
 $n_w = 1,527-1,507$ $n_E = 1,535-1,549$

Die Verbindungen C_2AH_8 und C_4AH_{14} wandeln bei längerem Verweilen in CH-Lösungen um, in kubisches C_3AH_6 (über die neuesten Bestimmungen der Existenzbereiche siehe u.a. die Arbeit von H. Eick (6)).

Neben diesen Verbindungen werden noch einige andere beschrieben. Für diese sind uns nur Chemismus und optische Eigenschaften bekannt, was für eine eindeutige Charakterisierung hier nicht ausreicht, da, wie schon beim C_4AH_{14} ersichtlich, die optischen Eigenschaften beträchtlichen Schwankungen unterworfen sind und anomale Mischkristalle existieren (Brandenberger (2)). (Die Daten über die Kalziumaluminathydrate sind der Arbeit von H. Eick entnommen.)

2.) System $CaO-SiO_2-H_2O$

Das System $CaO-SiO_2-H_2O$ wurde neuerdings in einer ausführlichen Arbeit von H.F.W. Taylor und L. Heller (11) untersucht. In diesem System haben folgende Verbindungen Existenzbereiche :

Als stabile Phasen
 bei $20^\circ C$:

Kalziumhydroxyd bei C-Konzentrationen > 120 mg pro 100 ml, bei Konzentrationen < 120 mg C/100 ml Mischkristalle von $C_{1-1,5}SH_{2,5}$ in Kalklösungen von 10 - 120 mg C/100 ml, orthorh. mit schwankender Zellengröße je nach Wassergehalt Löslichkeit und Röntgendiagramm siehe Abb. 1 und Abb. 2

Als metastabile
 Phasen bei $20^\circ C$: CH-haltige Kieselsäuregele

Ein Kalziumsilikathydrat der Formel $2CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$ hat vermutlich seinen Existenzbereich in gesättigten CH-Lösungen neben CH.

Röntgendiagramme und optische Eigenschaften werden nicht bekannt gegeben.

3.) System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ wurden bis heute nur wenige systematische Untersuchungen durchgeführt.

Aus der Bearbeitung von Teilfragen ergab sich folgendes :

Untersuchungen über die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk, ~~ausgeführt~~ von zur Strassen und Strätling (13), ergaben indirekt die Möglichkeit der Existenz einer quaternären Verbindung der Formel $\text{C}_2\text{AS}\cdot\text{aq}$ neben der Verbindung $\text{C}_3\text{S}_2\cdot\text{aq}$ (letztere ist röntgenidentisch mit den kalkreichen Endgliedern der Mischreihe aus dem System $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{aq}$ bei 20°C (Taylor und Heller (11))).

Die quaternäre Verbindung entstand in verdünnten und konzentrierten Kalklösungen mit $< 120 \text{ mg C/100 ml}$ ~~0/100-ml~~ bei der Reaktion mit bei 700°C gebranntem Kaolin. Sie wurde ebenfalls erhalten bei der Reaktion von C_3A mit Kieselsäuresol neben C_3AH_6 , wenn Tonerdeüberschuß vorhanden war und zusammen mit $\text{C}_3\text{S}_2\cdot\text{aq}$, wenn Kieselsäureüberschuß vorhanden war (über das Verhältnis $\text{A:S} = 1:1$).

Zur Strassen und Strätling gaben Röntgendiagramme und Brechungsindizes an (siehe Tabelle 1).

Cirilli und Malquori (3) konnten die Existenz dieser quaternären Verbindung in späteren Arbeiten bestätigen. Sie beobachteten in kalkreichen Lösungen die Umwandlung von $\text{C}_2\text{AS}\cdot\text{aq}$ in C_3AH_6 . In einer neueren Arbeit von N.Fratini und A.Turriziani (9) wird die Existenz der Verbindung $\text{C}_2\text{AS}\cdot\text{aq}$ ebenfalls bestätigt und es wurde dafür eine hexagonale Zelle mit $a_0 = 8,85$ und $c_0 = 12,66$ bestimmt.

Eine weitere quaternäre Verbindung wurde von Flint und Wells (8a) beschrieben. Ihr wird die Formel $\text{C}_4\text{ASH}_{14}$ zugeschrieben. Sie entsteht beim Zusammengießen metastabiler Kalziumaluminatlösungen mit Kalziumsilikatlösungen unter Zusatz von soviel Kalk, daß gesättigte Kalklösungen resultieren. Das Röntgendiagramm wird nicht angegeben, es soll jedoch dem der hexagonalen Kalziumaluminathydrate sehr ähnlich sein. Die Brechungsindizes liegen etwas höher ($n_o = 1,538$; $n_z = 1,523$) als die von $\text{C}_2\text{AS}\cdot\text{aq}$. Es wurde ferner nach 3jährigem Verweilen in den Lösungen Umwandlung von $\text{C}_4\text{ASH}_{14}$ in eine kalkreichere Verbindung der Formel $\text{C}_6\text{A}(\text{CS})_3\text{H}_{32}$ beobachtet. Diese Verbindung bildet hexagonale Nadeln mit den Brechungsindizes von $n_o = 1,475$; $n_z = 1,466$ und entsteht in Lösungen von 54-90 mg C/100 ml.

Weitere quaternäre Verbindungen, die sich vorwiegend bei höherer Temperatur und höherem Druck bilden, sind die Hydrogranate von denen ebenfalls durch Flint, Wells und Mc.Murdie (7) erstmalig berichtet wurde. Es sind dies Verbindungen der allgemeinen Formel $3\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) 6(\frac{\text{SiO}_2}{2}, \text{H}_2\text{O})$, die sich durch Ersatz von SiO_2 durch $2\text{H}_2\text{O}$ vom Kalktongranat ableiten lassen. Hydrogranatglieder entstehen bei der Reaktion von Gläsern aus dem System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ bei höherem Druck und höherer Temperatur aber auch bei Reaktion von kristallinen Klinkerkomponenten bei normaler Temperatur mit Kalklösungen. Flint, Wells und Mc.Murdie (7) konnten komplette Mischreihen zwischen den Endgliedern C_3AS_3 und C_3AH_6 einerseits und C_3FS_3 und C_3FH_6 andererseits herstellen, sowie Mischglieder die Fe und Si enthalten.

Mit dem Einbau von H_2O in Granat verändern sich Brechungsindex und Gitterkonstanten. Für die beiden Endglieder C_3AS_3 und C_3AH_6 wurden die Gitterkonstanten zu $a_0 = 11,84 \text{ \AA}$ und $12,56 \text{ \AA}$ gefunden. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen a_0 und der Molzahl des eingebauten Wassers.

4.) Diskussion der Literaturangaben und Problemstellung.

Nach den bisherigen Befunden soll also nach zur Strassen und Strätling (13) $\text{C}_2\text{AS} \cdot aq$ im gesamten Konzentrationsbereich stabil sein, nach Flint und Wells (8b) soll sich $\text{C}_4\text{ASH}_{14}$ bilden; es sollen jedoch auch Hydrogranatglieder entstehen, alle in gesättigten Kalklösungen. Dies ist nach phasentheoretischen Überlegungen jedoch unmöglich. Bei festgelegtem Druck und konstanter Temperatur sind im 4-Stoffsystem maximal 4 Phasen möglich. Es sind dies eine Lösung und 3 Bodenkörper, alle mit konstanter Zusammensetzung.

Im Falle der Kalksättigung ist der eine Bodenkörper CH. Es sind also neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ noch 2 Bodenkörper zu erwarten. Diejenigen niedrigster Löslichkeit bilden mit der Lösung ein stabiles Gleichgewicht. Alle Gleichgewichte mit Bodenkörpern höherer Löslichkeit streben nach diesem stabilen Gleichgewicht hin. Im Falle der Bildungsmöglichkeit einer niedrigstlöslichen Mischreihe ist diese die einzige Phase, die im stabilen Gleichgewicht in gesättigter Kalklösung beständig ist.

Um die bisherigen Befunde nochmals zu verdeutlichen, seien diese in der folgenden Darstellung zusammengefaßt.

<u>Es sollen beständig sein :</u>	<u>Beständigkeitsbereich :</u>
1.) Gehlenithydrat, $C_2AS \cdot aq$ zur Strassen u. Strätling (13) Zeitdauer d. Beobachtung : 180 Tage	Wasser bis gesättigte CH-Lösung (120 mg C/100 ml)
2.) C_4ASH_{14} Flint und Wells (8b)	gesättigte Lösung (114 mg C/100 ml)
3.) $C_3A(CS)_3H_{32}$, Umwandlung nach 3 Jahren aus C_4ASH_{14} Flint und Wells (8b)	halbgesättigte bis drei- viertelgesättigte Lösung
4.) Hydrogranatglieder Flint und Wells (7) Bei Zimmertemperatur nur Bildung aus kristallinen Klinkerbestandteilen auch dann nur wenig SiO_2 -haltig	Angaben über die Kalkge- halte fehlen.

Während Punkt 4) ohne weiteres zutreffen könnte, bestehen hinsichtlich der Punkte 1), 2) und 3) Unklarheiten. Dabei sind die Angaben über die Punkte 2), 3) und 4) hinsichtlich Löslichkeit der Bodenkörper unzureichend.

Die Suche nach den Phasen geringster Löslichkeit kann also die Frage nach den stabilen Bodenkörpern im 4-Stoffsystem lösen. Bis dahin sind jedoch noch mehrere Schritte notwendig :

- 1.) Reindarstellung der Phasen
- 2.) Bestimmung der Löslichkeitskurven.

Dazu ist zu bemerken, daß die quaternären Bodenkörper bisher nur im Gemenge mit anderen anfielen. So war bei zur Strassen und Strätling (13) die Verbindung $C_3AS \cdot aq$ immer entweder durch $C_{1,5}S \cdot aq$ oder durch C_3AH_6 verunreinigt. Die Verbindung C_4ASH_{14} war von amorphen Bestandteilen begleitet, die Verbindung $C_3A(CS)_3H_{32}$ war niemals isoliert analysiert worden, sondern lediglich wegen ihres ähnlichen Aussehens und ihrem dem Ettringit (Candlot Michaelisches Salz) $C_3A(CaSO_4)_3H_{32}$ und dem ähnlichen Röntgendiagramm von Flint und Wells (8b) mit dieser Formel bedacht worden.

Es müssen also zuerst Wege gefunden werden, diese drei Verbindungen rein darzustellen. Die Verhältnisse im Teilsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ zeigen, daß man dort als primäre Kristallisate metastabile Bodenkörper erhält, die erst nach längerem Verweilen in den Lösungen in die stabilen Phasen umwandeln. Etwas ähnliches könnte im 4-Stoffsystem ebenfalls möglich sein, man wird jedoch unter Umständen noch mit komplizierteren Verhältnissen zu rechnen haben.

5.) Versuchstechnik und Ausgangsmaterial.

Zur Erzeugung von Hydrationsprodukten im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\cdot\text{aq}$ sind mehrere Wege möglich. Es sind dies :

- 1.) Bildung durch Reaktion von kristallinen Klinkerkomponenten mit Wasser oder Kalklösungen.
- 2.) Bildung durch Reaktion glasiger Klinkerkomponenten mit Kalklösungen.
- 3.) Fällung aus übersättigten Ca-Aluminat- und Silikatlösungen.
- 4.) Umsatz von Hydrationsprodukten aus den Teilsystemen untereinander.

Der Weg 1 ergibt Schwierigkeiten für die Röntgenanalyse, weil nach kurzen Hydrationszeiten noch unzersetztes anhydrisches Material vorliegt und die Röntgendiagramme der Neubildungen stören kann.

Der Weg 4 läßt sich deshalb nicht leicht verwirklichen, weil man nur selten reine einheitliche Reaktionsprodukte schon in den Teilsystemen und noch viel weniger im 4-Stoffsystem erhält und somit die Ausgangswerte für die Systeme sich nur schlecht ermitteln lassen.

Weg 2 läßt, wie eigene Versuche zeigten, relativ lange Reaktionszeiten notwendig werden.

Weg 3 ergibt meist sehr feine Fällungen, deren optische Identifizierung schwierig ist.

Unsere Versuche wurden nach Weg 2 und Weg 3 ausgeführt.

Weg 1 wurde auch deshalb nicht benutzt, weil die Hydrationsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerkomponenten sehr unterschiedlich ist und damit eine Störung durch Bildung von z.B. Kieselsäurehäutchen um die Körner der Aluminate eintreten und deren Hydratation verzögern kann.

Weg 4 konnte deshalb nicht benutzt werden, weil auch nach grösserer Reaktionsdauer und bei speziell auf Einheitlichkeit der Produkte hinzielenden Versuchen oft keine befriedigend definierte Bodenkörper erhalten wurden.

Als Ausgangsstoffe wurden für einige Vorversuche Schnaittenbacher Kaolin OF und Gemenge diesen Materials mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ die bei 700°C gebrannt worden waren, für die übrigen Versuche analysenreine Komponenten in Form von CaCO_3 , Fasertonerde und gereinigter gefällter Kieselsäure, benutzt.

Die Gläser wurden nach der Methode von W. Dyckerhoff (5) von vorgeformten Stäbchen im Knallgasgebläse erschmolzen und in Hg abgeschreckt. Die Proben wurden nach dem Zerkleinern auf Korngrößen $< 0,06\text{mm}$ optisch und röntgenographisch auf ihren Kristallgehalt untersucht. Es wurden nur solche Proben benutzt die amorph waren. Die chemische Zusammensetzung wurde analytisch bestimmt. Es wurden Gläser der Zusammensetzung C_2AS , C_3AS , C_4AS , C_7AS , $\text{C}_3\text{A}_2\text{S}$, C_3AS_2 , $\text{C}_6\text{A}_2\text{S}$ erschmolzen; daneben wurden Kaolinproben mit dem Verhältnis AS_2 und AS zur Reaktion gebracht.

Zur Bereitung metastabiler Lösungen für die Fällungen dienten Extrakte von reinem CA und Kalk-Kieselsäure-Sole, gewonnen durch längeres Kochen reiner gefällter Kieselsäure in verdünnten CH-Lösungen und Filtration. Die Proben wurden in CO_2 -freier Atmosphäre in Zentrifugengläsern (250 ml), zum größten Teil jedoch in Polyäthylenflaschen eingewogen und mit CO_2 -freien CH-Lösungen während der gesamten Reaktionszeit geschüttelt, Versuchstemperatur $20^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ$. Danach wurde zentrifugiert und durch G 4-Filtertiegel filtriert. Lösungen und Bodenkörper wurden chemisch analysiert. Die Bodenkörper wurden dann optisch und röntgenographisch untersucht.

Analysenmethoden :

Analyse der Lösungen :	Kalk	: gravimetrisch als $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Tonerde	: colorimetrisch mit Eriochromcyanin bei $\text{pH} = 6$
	Kiesel-säure	: colorimetrisch als blauer reduzierter Silicomolybdänsäurekomplex
	Alkali	: flammenphotometrisch

Analyse der Bodenkörper :	H_2O	: Glühverlust bei 1100°
	CaO	: gravimetr. als $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Al_2O_3	: gravimetr. als Al_2O_3 (doppelte Fällung)

SiO_2 : Rektifikation mit $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$

Alkali : flammenphotometrisch

(Alkalibestimmung in beiden Fällen nach Entfernen von CaO aus den Analysenlösungen.)

Röntgenmethode :

Für die feinkristallinen Bodenkörper konnte nur die Pulver-Methode benutzt werden. Für die Aufnahmen stand eine Seifert-Halbwellen-apparatur mit 57 mm Seemann Debye-Kammern zur Verfügung. Die Präparatendurchmesser waren $< 0,5$ mm, und es wurde die asymmetrische Methode benutzt, um Filmschrumpfung und Filmlage korrigieren zu können. Die in der Folge angegebenen Reflexlagen sind auf Präparatendurchmesser, Schrumpfung und Lage korrigiert und auf $\pm 0,15^\circ \theta$ genau vermessen. Für die Messung der Hydrogranate standen gegen Ende der Arbeit Apparate mit Zählrohrgoniometer (Seifert Isodebyeflex I mit Ch.F.Müller-Röhren) zur Verfügung.

Die Reflexlagen konnten mit dieser Apparatur auf $\pm 0,02^\circ \theta$ reproduziert werden. In den Abbildungen sind die geschätzten Intensitäten gegen die Winkel θ aufgetragen.

B) Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Die Tabellen enthalten die Ansätze mit der Angabe für welchen Reaktionsgang die Proben berechnet waren, die Analysenergebnisse für Lösungen und Bodenkörper nach Reaktion, sowie die optisch und röntgenographisch ermittelten Phasengehalte der Bodenkörper.

Es treten folgende Phasen auf :

C_2ASH_8 hexagonale Blättchen mit $n = 1,503$ = Gehlenithydrat opt. 1-ax. neg.

$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_{1,5}$ optisch schlecht zu ermitteln, da keine ausgeprägte Kristallform, amorph erscheinend $n = 1,55-1,56$

$\text{C}_3\text{A}(\text{S}_2\text{H}_2)_3$ Hydrogranatglieder, feine Körner von $n = 1,610-1,615$

$\text{C}_4\text{ASH}_{14}$ oder ähnlich zusammengesetztes Kalziumsilikoaluminathydrat, optisch dem C_2ASH_8 sehr ähnlich, unterscheidbar durch etwas besser ausgeprägte Kristallform, Blättchen mit Neigung zur Reliefbildung von CH unterscheidbar durch seine Beständigkeit gegenüber Whiteschem Reagens, n etwas höher als beim C_2ASH_8 ($n_z = 1,52-1,53$), n_w wegen der Feinheit der Blättchen nur schwer zu messen, 1-ax.neg.

CH hexagonale Blättchen von $n_w = 1,574$; $n_e = 1,545$ meist gut ausgebildet ohne Reliefbildung, von C_2ASH_8 und C_4ASH_{14} unterscheidbar durch Reaktion mit Whiteschem Reagens. (Die optische Unterscheidung von C_2ASH_8 und C_4ASH_{14} ist sehr schwierig.)

In den Tabellen und Diagrammen wurden für die Angaben der Phasen folgende Abkürzungen gewählt :

C_2ASH_8	= GH (Gehlenithhydrat)
$C_3S_2H_{2,5}$	= CS
$C_3A(S/H_2)_3$	= HG (Hydrogranat)
C_4ASH_{14}	= C_4ASH_{14}
CH	= CH (Kalziumhydroxyd)

Die Tabelle Nr. 2 enthält eine Zusammenstellung der Röntgendiagramme der obigen Verbindungen. (Siehe auch Abb.2)

1.) Reaktionen von Meta-Kaolin mit verdünnter Kalklösung.

Diese Versuche sollten den Anschluß an die Strätling'schen Versuche bilden. Bei der Reaktion von bei $700^\circ C$ gebranntem Kaolin mit ges.

Kalklösung entstand ein Bodenkörper mit dem Molverhältnis

$C_{3,11}AS_{2,02}H_{8,7}$. Die Lösung enthielt : 86,2 mg C, 0,86 mg A und 0,54 mg S/100 ml.

Röntgendiagramm und Brechungsindizes stimmen mit den bei zur Strassen und Strütling angegebenen überein. Neben den Gehalten von C_2ASH_8 waren noch solche von $C_3S_2H_{2,5}$ festzustellen. Die Kristalle von C_2ASH_8 sind optisch 1-axig negativ (Röntgendiagramm siehe Abb.2).

2.) Reaktionen von Meta-Kaolin-Tonerde-Gemengen mit verdünnter

Kalklösung.

Reaktionen von Gemengen von Meta-Kaolin und Tonerde mit dem Molverhältnis A:S - 1:1 mit halbkonzentrierter Kalklösung ergaben Bodenkörper der Zusammensetzung bis maximal $C_{2,285}AS_{0,988}H_{6,88}$.

Die Lösungen enthielten in diesem Falle 40,2 mg C, 1,02 mg A und 1,00 mg S/100 ml. Die Röntgendiagramme zeigten, daß die Reaktionsprodukte bei diesen Ansätzen keine Gehalte von $C_3S_2H_{2,5}$, dafür geringe Mengen von HG enthielten, möglicherweise war der kleine Tonerdeüberschuß im Ausgangsmaterial (0,145 MolA) der Grund für die Bildung dieser Phase. Das Auftreten von C_3AH_6 in diesen Versuchsreihen mit Lösungsgehalten von nur 1,02 mg A/100 ml ist immerhin erstaunlich. H.Eick (6) gibt für die Tonerdelöslichkeit von C_3AH_6

bei entsprechenden Kalkkonzentrationen die 3 bis 4-fache Menge an. Auf jeden Fall scheint also demnach die Tonerdelöslichkeit durch anwesende Kieselsäure stark gesenkt zu werden. Nach 10 Monaten Reaktionsdauer hatte die Probe folgende Zusammensetzung :

Lösung : (mg/100 ml)

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
40,2	1,02	1,00	1,60	0,20

Bodenkörper (mol)

C_{2,285}; A_{1,000}; S_{0,988}; H_{6,880}

Phasengehalt : GH + wenig HG (s. unter 7.))

3.) Feststoffreaktionen in verdünnter Kalklösung mit Gläsern der Zusammensetzungen :

a) C₂AS₁ Gehlenitglas

Da in den unter 1) beschriebenen Versuchen die Herstellung der reinen quaternären Phase nicht gelang, wurden weitere Versuche mit Gläsern angesetzt, um vielleicht so zum Ziel zu gelangen. Da solche Gläser mit reinem Wasser nur langsam reagieren, wurden sie mit halbgesättigter Kalklösung geschüttelt. Tabelle 3 enthält die Ansätze, die Analysendaten, die Röntgendiagramme und Angaben über die Phasengehalte der Bodenkörper.

Die Bodenkörper aller Proben zeigen optisch die gleichen Eigenschaften. Es liegen dünne hexagonale Blättchen vom Brechungsindex $n_g = 1,506 \pm 0,003$ (opt.1-ax.neg.) vor. Der ω -Index konnte infolge der Feinheit der Neubildungen nicht bestimmt werden, dürfte sich jedoch mit dem von Cirilli und Malquori (3) gegebenen Wert decken.

In den Röntgendiagrammen fehlen die Linien von C₃AH₆, ebenso wie die von C₃S₂H_{2,5}. Es scheint hier also reines Gehlenithydrat entstanden zu sein. Selbstverständlich könnten die übrigen Verbindungen in Mengen, die kleiner sind als die röntgenographische Nachweisgrenze, in den Bodenkörpern vorkommen. Optisch war jedoch lediglich die Anwesenheit von geringen Resten des Ausgangsmaterials zu beobachten.

Die Analysen der Bodenkörper ergeben Wassergehalte von 7,5 - 9,5 Mol, obwohl die Bodenkörper in der im Anhang beschriebenen

Trockenapparatur gleichmäßig getrocknet wurden. Vermutlich werden die schwankenden Wassergehalte durch an dem oberflächenreichen Material oberflächlich anhaftendes Wasser, welches nur beim scharfen Trocknen abgegeben wird, verursacht. Die Verbindung dürfte wohl ca. 8 Mole Wasser enthalten. Da die Wassergehalte bei längerer Reaktionszeit steigen, sind wohl die niedrigen Wassergehalte der ersten Proben Nr. 6, 7 und 8 durch die Anwesenheit von unzersetztem Ausgangsmaterial zu erklären. Die Formel von Gehlenithydrat wird deshalb von uns als C_2ASH_8 angegeben.

Die Verbindung C_2ASH_8 bildet sich also sowohl bei der Reaktion vom M-Kaolin mit Kalklösungen, wie bei der Reaktion von kristallisiertem C_3A mit Kieselöl, bei der Reaktion von tonerreichem M-Kaolin mit Kalklösung, als auch bei der Reaktion von Gehlenitglas mit verdünnter Kalklösung. Die Existenz der Verbindung scheint also genügend gesichert.

Weitere Versuche sollten nun ihren Existenzbereich nach kalkreichen Lösungen abgrenzen.

b) Reaktion von C_3AS -Glas in halbgesättigter CH -Lösung.

Diese Versuchsreihe sollte ergeben, ob bei leichter Erhöhung des Kalkgehaltes die Bildung kalkreicherer Verbindungen stattfindet. Die Tab. 4 gibt die Ergebnisse der Versuche mit einem Glas der Zusammensetzung $C_{2,98}AS_{0,958}$ wieder.

Die Ansätze waren so berechnet, daß bei vollständigem Umsatz zu C_2ASH_8 eine gesättigte Kalklösung existieren mußte.

Diese Kalkmenge wurde in keinem der Ansätze freigemacht.

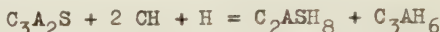
Optische Untersuchungen ergaben, erst nach solcher Einbettung, daß Gehlenithydrat nicht mehr sichtbar wird, Gehalte von optisch isotropen Körnern vom Brechungsindex $n = 1,61$. Vermutlich handelt es sich hierbei um Gehalte von C_3AH_6 , wenn auch der etwas erhöhte Brechungsindex die Möglichkeit der Anwesenheit von kieselsäurehaltigen Hydrogranatgliedern wahrscheinlich macht.

Die Röntgendiagramme zeigen ebenfalls Gehalte von C_3AH_6 , denn sie enthalten die stärksten Linien des Röntgendiagramms von C_3AH_6 bei $d = 5,16 \text{ \AA}$, $d = 3,37 \text{ \AA}$, $d = 3,15 \text{ \AA}$, $d = 2,81 \text{ \AA}$ und $d = 2,30 \text{ \AA}$ mit geringer Intensität.

Der höhere Kalkgehalt der Bodenkörper dürfte demnach auf die Gehalte von C_3AH_6 zurückzuführen sein.

c) Versuche mit C_3A_2S -Glas.

Die folgende Versuchsreihe diente der Überprüfung der Verhältnisse, die zur Strassen und Strätling bei der Reaktion von C_3A mit Kieselsäuresol gefunden hatten. Die Ansätze waren auf eine Reaktion nach folgender Gleichung berechnet :



Die genauen Angaben sind in Tab.5 zu ersehen.

Die Proben haben erwartungsgemäß reagiert, die Kalkaufnahme ist etwas größer als berechnet, der Unterschied kann durch Adsorption von CH an den Bodenkörpern erklärt werden.

Die Bodenkörper enthalten Gehlenithydrat neben in diesem Fall größeren Mengen C_3AH_6 mit leicht erhöhtem Brechungsindex $n = 1,65$. Die Linien von Gehlenithydrat sind nur mit geringer Intensität vertreten. Bei Probe 4 und 5 erscheint eine leichte Aufweitung der Interferenzwinkel vorzuliegen. Da der Brechungsindex ebenfalls höher als beim C_3AH_6 ist, drängt sich hier die Vermutung auf, daß Hydrogranatglieder entstanden sein könnten.

Eine Entscheidung ist jedoch bei der Geringfügigkeit der Abweichung der Eigenschaften nicht möglich.

d) Reaktion von C_3AS_2 -Glas.

Diese Versuchsreihe reproduziert das Tonerde-Kieselsäureverhältnis im M-Kaolin.

Ansätze und Analysendaten dieser Versuchsreihe enthält die Tabelle 6.

Hier bildet sich in allen Ansätzen der gleiche Bodenkörper, der von zur Strassen und Strätling bei der Reaktion von M-Kaolin und Kalk , sowie von C_3A und Kieselsäuresol, bei Kieselsäureüberschuß ($A:S = 1:2$) beobachtet wurde. Die Analysen der Bodenkörper ergaben Kalkgehalte um 3,6 Mol/Mol AS_2 . Die Verbindungen C_2ASH_8 und $C_3S_2H_{2,5}$ dürften also ungefähr im Verhältnis 2:1 im Bodenkörper vorliegen.

Optisch läßt sich die Verbindung $C_3S_2H_{2,5}$ neben C_2ASH_8 nur sehr schwer feststellen. Sie bildet, wie wir an einer reinen Probe feststellen konnten, doppelbrechende, feine Körner, die oft zu amorph anmutenden Aggregaten zusammenballen. Der Brechungsindex unseres Präparates betrug $n = 1,56$. Eine Richtungsabhängigkeit der optischen Eigenschaften ließ sich wegen der Feinheit der Bildungen nicht feststellen.

Zusammenfassend können wir also folgende Ergebnisse für die Reaktion derartiger Feststoffe in verdünnten Kalklösungen angeben :

In verdünnten Lösungen entstanden aus Gläsern der Zusammensetzung $C_3A_2S-C_3AS-C_3AS_2$ Bodenkörper, die in allen Fällen Gehlenithydrat enthielten.

Bei Tonerdeüberschuß über das Verhältnis $A:S = 1:1$ bildet sich zusätzlich C_3AH_6 , bei Kieselsäureüberschuß zusätzlich $C_3S_2H_{2,5}$.

Die Verbindung C_2ASH_8 ist in CH-Lösungen von 30 mg - 100 mg C pro 100 ml beständig. (30 mg C/100 ml Löslichkeit der Bodenkörper in der C_3A_2S -Reihe, 100 mg C/100 ml Probe 3 aus der C_3AS_2 -Reihe.)

Die Bildung der von Flint und Wells (8) beschriebenen Verbindung C_4ASH_{14} konnte bisher niemals beobachtet werden. Vielleicht reicht die Kalkkonzentration von 100 mg C/100 ml zur Bildung nicht aus.

Kalziumaluminathydrate konnten bei keiner Probe nachgewiesen werden. Die Tonerde- und Kieselsäurelöslichkeiten sind verhältnismäßig klein, die quaternären Verbindungen besitzen also kleinere Löslichkeit als die Verbindungen aus den ternären Teilsystemen.

4.) Feststoffreaktion in gesättigter Lösung.

a) mit C_3AS -Glas

Die folgende Versuchsreihe sollte die Beständigkeit von Gehlenithydrat in gesättigten Kalklösungen abgrenzen. Bei der Reaktion von C_3AS -Glas mit halbgesättigter Lösung war wenig C_3AH_6 in den Bodenkörpern nachzuweisen. Es war jedoch dort noch nicht zu entscheiden, ob die Bildung C_3AH_6 durch den geringen Tonerdeüberschuß im Ausgangsmaterial verursacht war oder aber, ob die höhere Kalkkonzentration etwa der Grund für die Bildung von C_3AH_6 war. Diese noch etwas kalkreicheren Ansätze mußten entweder zur Bildung von C_4ASH_{14} , welches von Flint und Wells in gesättigten Lösungen erhalten wurde, oder aber zur Bildung von C_3AH_6 durch Umwandlung aus C_2ASH_8 führen. (Die Umwandlung wurde von Cirilli und Malquori (3) nur bei erhöhter Temperatur beobachtet ($70-80^\circ$); über den Verbleib der Kieselsäure wurde dort nicht ausgesagt.)

Die Tab.7 enthält die Ansätze dieser Versuchsreihe, die Abb.3 die Röntgendiagramme.

Sowohl aus der Tabelle als auch aus dem Röntgendiagramm ist hier eine Umwandlung des Bodenkörpers zu bemerken. Die ersten beiden

Proben enthalten, wie die optische und röntgenographische Analyse zeigt, Gehlenithydrat. Die Probe 3 dagegen fast ausschließlich Hydrogranat.

Die genaue Vermessung des Diagramms ergab eine Verschiebung der Debye-Linien, die besonders im Rückstrahl sehr deutlich wurde. Die Linienverschiebung nach größerem θ bedeutet eine Verkleinerung der Gitterkonstante, was in diesem Falle nur mit der Bildung von Hydrogranaten zu erklären ist.

Gehlenithydrat wandelt sich also nach 1-monatigem Schütteln in gesättigten Kalklösungen nicht in C_3AH_6 , sondern in Hydrogranat um. Diese Umwandlung bei $20^\circ C$ ist bisher von anderer Seite noch nicht beobachtet worden.

Die Bodenkörper enthalten plötzlich weniger Wasser und ihr Kalkgehalt steigt von 2,82 auf 3,32 Mole an. Die Lösung, die bei Anwesenheit von Gelenithydrat noch stark übersättigt ist (136,7 mg C/100 ml !) verliert innerhalb von 20 Tagen 30 mg C.

Das Auftreten von Hydrogranatgliedern in den Bodenkörpern dieser Versuchsreihe brachte uns auf die Idee, die Röntgendiagramme der übrigen Bodenkörper mit Gehalten von " C_3AH_6 " genauer zu vermessen; zunächst wurde zu diesen Untersuchungen die gleiche Röntgenmethode (Co-Strahlung, 57 mm Kammern, Doneo-Röntgenfilm) angewendet.

Für die Linien im Rückstrahl, die allein eine für diesen Zweck genügende Meßgenauigkeit ergaben, war indessen eine sichere Indizierung nicht durchzuführen. Die Berechnung der Gitterkonstante mußte deshalb hier unterbleiben. Glücklicherweise konnte die genaue Vermessung der Reflexlagen später mittels einer von der Firma Seifert freundlicherweise zur Verfügung gestellten Zählrohrgoniometeranlage nachgeholt werden.

Einzelheiten über diese Untersuchungen sind im Kapitel B.7.)

"Gitterkonstanten der "kalten" Hydrogranate "einzusehen.

Vorausschickend darf hier wohl dazu bemerkt werden, daß sich für alle Präparate, die kubisches Material enthielten, kleinere Gitterkonstanten als die von Mc.Murdie für C_3AH_6 mit $a_0 = 12,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$ angegebenen ergaben, somit also dort überall

Hydrogranate vorliegen.

b) Reaktion von C_4AS -Glas mit gesättigter OH -Lösung.

Diese Versuchsreihe mit noch größerem Kalkgehalt sollte dazu dienen, die Bildung der von Flint und Wells beschriebenen noch kalkreicheren Verbindung C_4ASH_{14} und $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ zu ermöglichen,

denn wenn diese Verbindung überhaupt einen Existenzbereich besitzt, so könnte dieser nur bei extrem kalkreichen Lösungen liegen.

Die Tabelle 8 enthält die Analysendaten für diese Versuchsreihe. Die Lösungen enthalten gerade etwas mehr Kalk als der Sättigung entspricht. Die Bodenkörper bestehen aus Hydrogranat, freiem kristallinen CH und zwei Sorten, vermutlich hexagonaler Blättchen. In einer Grundmasse mit $n = 1,50$ sind höher brechende Blättchen mit $n = 1,54$ eingebettet, neben einem ungefähren gleichen Anteil von optisch isotropen Körnern mit $n = 1,62$. Die höher brechenden Blättchen unterscheiden sich von CH-Kristallen nur sehr wenig, können jedoch durch das Ausbleiben der Reaktion mit White'schem Reagens (Lösung von Phenol in Nitrobenzol unter Zusatz von sehr wenig H_2O) von CH unterschieden werden. CH reagiert innerhalb 60 Sekunden unter Bildung stark doppelbrechender Nadeln und Säulen (von vermutlich Ca-Phenolat). Gehlenithydrat ebenso wie die stärker brechenden Blättchen reagiert erst nach längerem Verweilen im Reagens. (Erst nach ca. 20 Minuten konnte ein schwacher Angriff beobachtet werden.)

Die Strukturen der Bodenkörper waren so fein, daß auch die angenäherte Bestimmung der Brechungsindizes für die Schwingung zur Blättchenebene nicht möglich war. Das gilt sowohl für Gehlenithydrat als auch für das höher brechende Material. Beide Verbindungen sind 1-axig negativ. Die höher brechenden Blättchen täuschen, wenn die Blättchenebene parallel der Mikroskop-axe steht, die Anwesenheit von dünnen Nadeln vor.

Entkalkungsversuche auf dem Objektträger (durch langsames Durchsaugen von Wasser mittels Filterpapier) ergaben, daß einige Kristalle Aufwachsungen von CH zeigten. Die oberflächlich zunächst ebenen Blättchen zeigten nach einiger Zeit Reliefbildung, dann Schollenbildung und schließlich völlige Lösung der äußersten Schicht.

Der noch immer 6-seitig begrenzte Rest (Winkel von 120°) blieb dann auch noch nach 8 Stunden unverändert, während die oberste Schicht schon nach nur ca. $\frac{1}{2}$ Stunde gelöst war.

Die Bildung der kalkreichen Kalziumsilikoaluminate scheint nur aus übersättigten Lösungen möglich zu sein.

Röntgenographisch läßt sich das Auftreten einer neuen Phase in dieser Versuchsreihe nicht feststellen. Es treten zusätzlich zu den Linien von Hydrogranat und CH keine weiteren Linien auf. Das liegt vermutlich daran, daß die Röntgennachweisempfindlichkeit für C_4ASH_{14} relativ gering ist und u.a. Koinzidenz mit den Linien der übrigen im Bodenkörper enthaltenen Phasen auftreten kann.

c) C_7AS -Glas - ges. Kalklösung.

Diese Versuchsreihe bietet, verglichen mit der vorigen, nicht viel Neues. Die Bodenkörper enthalten noch mehr freies CH, Hydrogranat und C_4ASH_{14} . Die Röntgendiagramme (~~Tabelle 9~~) zeigen wieder nur Gehalte von Hydrogranat und CH. Die Lösungen weisen beträchtliche Übersättigung an CH auf, die auch nach 5 Monaten noch besteht (Probe 6, Tabelle 9)

Die unter 4.b) und c) beschriebenen Befinde über das Auftreten von C_4ASH_{14} in den Bodenkörpern sind nur Vermutungen. Der beobachtete Aufwuchs von CH auf Blättchen von Kalziumsilikooaluminat läßt immerhin auch die Deutung zu, daß die Blättchen mit dem Brechungsindex $n = 1,54$ durch Interkristallisation von CH und Gehlenithydrat entstanden sind, das aufgewachsene CH also den erhöhten Brechungsindex verursacht. Uns scheint erst dann der Beweis für die Existenz der Verbindung erbracht, wenn ihr Röntgendiagramm bekannt ist.

d) Reaktion von C_6A_2S -Glas mit ges. Kalklösung.

In den unter 3.c) beschriebenen Untersuchungen waren optisch isotrope Verbindungen in den Bodenkörpern aufgefunden worden. Hier sollte nun überprüft werden, ob sich in kalkreichen Lösungen die Verhältnisse der C_3A_2S -Reihe reproduzieren lassen. Wie die Tabelle 10 zeigt, ist dies der Fall. Die Bodenkörper enthalten Hydrogranatglieder neben wenig CH und geringen Mengen niedriger brechendem Material, also wahrscheinlich Gehlenithydrat.

e) Reaktion Metakaolin AS - ges. Lösung.

Die Ansätze dieser beiden Versuche enthält Tabelle 11. Die Bodenkörper enthalten größere Mengen CH und Hydrogranat. Die Gitterkonstanten dieser Hydrogranatglieder sind :

$$\begin{aligned} \text{für } AS_{20} \quad a_o &= 12,353 \pm 0,007 \text{ \AA} \text{ und für} \\ AS_{21} \quad a_o &= 12,390 \pm 0,007 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Der Wert $a_0 = 12,353$ stellt die kleinste Gitterkonstante dar, die wir bei der Vermessung unserer bei Zimmertemperatur entstandenen Hydrogranate fanden. Diese Gitterkonstante ergibt bei Benutzung der Werte Mc.Murdies zur Ermittlung des Kieselsäuregehaltes einen Gehalt von 0,87 Mol S/Mol C_3A . Da die optische Untersuchung des Bodenkörpers AS_{20} außerdem nur noch Gehalte von CH ergab und Kalziumsilikathydrate nicht gefunden werden konnten, die chemische Analyse außerdem ein Tonerde-Kieselsäureverhältnis von $A:S = 1:0,868$ ergab, wird der Wert $a_0 = 12,353$ für 0,86 Mol S/Mol C_3A als Eichpunkt für die in Abschnitt 7 beschriebene Auswertung der Gitterkonstanten zur Ermittlung der Kieselsäuregehalte der hydrogranathaltigen Bodenkörper benutzt. Mit einem linearen Abfall der Gitterkonstanten im Bereich $a_0 = 12,360$ bis $a_0 = 12,353$ dürften wohl die wirklichen Verhältnisse ausreichend genau getroffen sein.

5.) Fällungen aus übersättigten Lösungen.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um die von Flint und Wells gefundenen Verbindungen C_4ASH_{14} und $C_3A(CS)_3H_{32}$, unter möglichst weitgehender Einhaltung der von diesen Autoren benutzten Darstellungsmethoden, zu reproduzieren. Daneben konnten die vorherigen Befunde der Versuchsreihen mit Gläsern als Ausgangsmaterial nochmals überprüft werden.

Flint und Wells benutzten zur Darstellung der Bodenkörper klarfiltrierte, metastabile Lösungen von Kalziumaluminat und Kalziumsilikat. Die Aluminatlösung wird durch Extraktion von Monokalziumaluminat (CA) (Flint und Wells benutzten "Tonerdeschmelzzement") mit CO_2 -freiem, destilliertem Wasser (4 Stunden Schütteln) und anschließende Filtration gewonnen. Die Silikatlösungen können durch Kochen gefällter Kieselsäure mit verdünnten Kalklösungen unter Rückfluß bei Fernhaltung von CO_2 gewonnen werden.

Die Aluminatlösungen können bis zu 100 mg A/100 ml und 50 mg C/100ml enthalten.

Die Kieselsäuresole erreichten bei unseren Versuchen Gehalte von 35,2 mg S/100 ml neben 10 mg C/100 ml.

Die ~~zu den~~ in Tabelle 12 aufgeführten Versuche wurden aus einer Kalziumaluminatlösung von 45,3 mg A/100 ml unter Zusatz der fehlenden Mengen festem CaO angesetzt. Diese Tabelle enthält auch den Phasengehalt der Bodenkörper.

Die Ansätze sollten Bodenkörper der in der Tabelle angegebenen Bruttozusammensetzung neben $\frac{1}{1}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ gesättigten CH-Lösungen ergeben.

Wie die Tabelle 13 zeigt, enthalten die Bodenkörper Tonerde und Kieselsäure im vorgegebenen Verhältnis. Die Kalkgehalte dagegen nehmen in den Reihen A, B und C mit fallender Kalkkonzentration ab. Dies könnte im Falle z.B. der A-Reihe zu der Vermutung Anlaß geben, daß hier eine Mischkristallreihe, vielleicht mit den Endgliedern C_4ASH_{14} und C_2ASH_8 vorliegt. Die aus den 4 Proben sich ergebende Löslichkeitskurve (s. Abb. 4) zeigt jedoch, daß der Kalkgehalt in den beiden Proben A_1 und A_2 einen geringeren Gang zeigt als in den beiden Proben A_3 und A_4 . Es müssen also Bodenkörper entstanden sein, die keine kontinuierliche Variabilität des Kalkgehaltes zeigen, sondern eine sprunghafte Veränderung. Es könnten also zwei Bodenkörper mit gleichem Tonerde-Kieselsäureverhältnis, jedoch verschiedener Kalkgehalt entstanden sein. Diese Vermutung wird durch die Röntgendiagramme der Bodenkörper bestätigt (s. Abb. 5). Für die Darstellung wurde diesmal ein größerer Maßstab gewählt, weil die Vermessung der Reflexlagen, die mit einer Zählrohrgeonimeteranlage durchgeführt wurde, genauere Werte ergibt als die Filmmethode.

Wir konnten die in der Abb. 5 gekennzeichneten zwei Sätze von Röntgenlinien feststellen. Die Intensität der mit C_4ASH_{14} bezeichneten Linien nimmt mit fallendem Kalkgehalt ab, während die Intensität der mit C_2ASH_8 bezeichneten Linien mit fallendem Kalkgehalt zunimmt.

Die optische Untersuchung der Bodenkörper ergab Gehalte von C_2ASH_8 ($n = 1,50$) neben solchen von C_4ASH_{14} ($n = 1,54$) und in den Proben A_1 und A_2 wenig CH. Hydrogranate treten in den Bodenkörpern nicht auf. Wenn die C_4AS -Reihe ebenso wie die C_7AS -Reihe nur die Vermutung der Existenz einer kalkreichen hexagonalen Verbindung C_4ASH_{14} zuließ, so konnte also auch die Versuche A_1 bis A_4 diese mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigt werden.

Es ist freilich noch nicht sicher, ob die Verbindung der Formel C_4ASH_{14} genügt, denn es lagen ja daneben in Probe A_1 noch freies CH und Gehlenithydrat, in den 3 übrigen Proben der A-Reihe noch Gehlenithydrat vor. Die relativen Gehalte der beiden Phasen können nur schwer abgeschätzt werden, da die Bodenkörper sehr fein sind und eine Zuordnung der einzelnen Kriställchen wegen der relativ

ähnlichen Eigenschaften schwierig ist. Wir mußten deshalb auf derartige Untersuchungen verzichten und benutzten in Anlehnung an die von Flint und Wells gegebene Beschreibung die Formel C_4ASH_{14} .

Die in der B-Reihe auftretenden Bodenkörper sind denen der A-Reihe hinsichtlich ihrer Gehalte von C_2ASH_8 und bei den kalkreichen Proben von C_4ASH_{14} relativ ähnlich. Zuzüglich tritt in allen Proben noch das Diagramm von $C_3S_2H_{2,5}$ auf. Die Verhältnisse der Reaktion von Gläsern mit dem Verhältnis A:S = 1:2, ebenso wie von M-Kaolin werden hier also bis auf das zusätzliche Auftreten von C_4ASH_{14} reproduziert.

Die mit C bezeichneten Proben ergaben Bodenkörper mit Gehalten von Hydrogranat, Gehlenithydrat und in den ersten beiden Proben CH.

Die Bodenkörper waren sehr fein; die optischen Befunde decken sich

mit den röntgenographischen. Die Lösungen ließen sich nur sehr langsam filtrieren (auch nach längerem Zentrifugieren) und schieden während der Filtration Neubildungen ab. Offensichtlich reichte die Reaktionsdauer von 48 Tagen für eine vollständige Ausfällung der in den Lösungen vorhandenen Stoffe für diese Proben noch nicht aus. Vermutlich neigen auch die Hydrogranate zur Ausbildung größerer Übersättigung (ähnlich wie C_3AH_6 im System C-A-H).

Die Lösungsgehalte der C-Proben sind infolge der nach der Filtration erfolgten Ausscheidung von Kristallisaten sicher weniger genau erfaßt als bei den A- und B-Proben. Wir müssen daher auf die Verwendung dieser Werte für irgendwelche Erörterungen verzichten.

Die Proben D_1 und E_1 reagierten erwartungsgemäß unter Bildung der in Tabelle 12 angegebenen Verbindungen.

Die Proben F_1 und F_2 wurden unter sehr genauer Einhaltung der bei Flint und Wells angegebenen Bedingungen angesetzt.

Im Gegensatz zu den Angaben von Flint und Wells konnten wir neben der Verbindung C_4ASH_{14} kein amorphes Material, sondern wieder wie in den A-Proben C_2ASH_8 identifizieren. Vermutlich hatten Flint und Wells die nur geringe Doppelbrechung zeigenden Kristallisate mit $n = 1,50$ für isotrop bzw. amorph gehalten.

Die Existenz zweier hexagonaler Kalziumsilikoaluminate mit den Formeln C_2ASH_8 und C_4ASH_{14} bedeutet eine interessante Parallele zu den Verhältnissen im System C-A-H.

Die Verbindungen C_2AH_6 und C_4AH_{14} zeichnen sich durch große Gitter-ähnlichkeit aus; ähnliche Verhältnisse könnten auch hier vorliegen.

Der Aufbau der Verbindung C_4ASH_{14} könnte ähnlich wie bei den Kalziumaluminathydraten durch Dazwischenschaltung von CH-Schichten aus der Verbindung C_2ASH_8 stattfinden.

Die primäre Bildung der hexagonalen Kalziumsilikoaluminat- in allen Ansätzen besitzt ebenfalls Parallelen im System C-A-H, wo die primäre Bildung von C_3AH_6 nur selten, die primäre Bildung von C_2AH_8 oder C_4AH_{14} , je nach dem Gehalt der Lösung sehr häufig ist.

Die hexagonalen Silikoaluminat- sind also wahrscheinlich metastabil und wandeln im Laufe der Zeit in Hydrogranatglieder um. Damit wäre also eine vollständige Parallelität der Verhältnisse in den beiden Systemen gegeben.

Die obigen Überlegungen sind zwar nicht in allen Einzelheiten belegt, entbehren jedoch keineswegs einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Der exakte Beweis für die Gültigkeit kann erst dann als erbracht gelten, wenn die Struktur der hexagonalen Kalziumaluminat-hydrate, ebenso wie die der Kalziumsilikoaluminat- genauer bekannt ist und die Löslichkeitskurven aller Verbindungen festgelegt sind. Dies ist jedoch wieder Stoff für weitere längere Arbeiten, da die Ansätze bis zur Gleichgewichtseinstellung durch mindestens 1 Jahr oder länger reagieren müssen und die Darstellung der reinen Verbindungen sehr schwierig ist. Wir mußten daher vorläufig davon absehen, diese Probleme näher zu untersuchen.

6.) K a l k a b b a u

Ein weiterer Weg, um Aufschlüsse über die Beständigkeit der durch die beiden Präparationsverfahren gewonnenen Proben zu erhalten, ist die kontinuierliche Behandlung mit immer wachsenden Lösungsmittelmengen, die eine Entkalkung der Bodenkörper ergibt. Er ermöglicht bei reinen Substanzen die Ermittlung der Löslichkeitskurven, wenn als Lösungsmittel verdünnte CH-Lösungen benutzt werden. Im Falle von Gemengen sind die Resultate solcher Versuche nur schwer zu deuten. Da in unserem Falle die Proben selbst nach monatelanger Reaktion noch nicht ausreagiert hatten, durften wir nicht hoffen, für derartige Versuche brauchbares Ausgangsmaterial zu besitzen. Da beim Aufbau schon Monate notwendig waren, um die Proben zu hydratisieren, mußte ferner damit gerechnet werden, daß der umgekehrte Weg auch nicht schneller zum Ziel führen kann.

Wir mußten daher im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichten, ausgedehntere Versuche dieser Art anzustellen und haben nur einige Versuche durchgeführt, um wenigstens bei den Proben größter Reaktionsdauer etwas über das Kalkbindevermögen zu erfahren.

Der Versuch mit M-Kaolin AS/20 war mit großem Kalküberschuß angesetzt, um zur Bildung der kalkreichsten Verbindungen (C_4ASH_{14} , $C_2S \cdot aq$) genügend Kalk zur Verfügung zu haben.

Die ausreagierten Proben wurden mit der berechneten Menge Wasser versetzt, um den Überschuß von 2,7 Molen C zu lösen.

Versuchsergebnisse : Probe AS/20; Formel : $C_{6,78}AS_{0,868}H_{8,75}$

Einwaage : jeweils 0,5 g; Reaktionsdauer : 1 Monat.

Nr.	Einwaage (g)	Wasser- zusatz (ml)	Kalkkonzentration der Lösung (mg C/100 ml)	Aus der Kalkabgabe berechnete Zusammensetzung der Bodenkörper		
1	0,5000	90	122,6	$C_{3,87}$	A	$S_{0,868}$
2	0,5000	110	103,6	$C_{3,84}$	A	$S_{0,868}$
3	0,5000	150	82,6	$C_{3,49}$	A	$S_{0,868}$
4	0,5000	175	82,6	$C_{3,11}$	A	$S_{0,868}$

Eine weitere Entkalkung scheint nicht sinnvoll, da die gleichbleibende Kalkkonzentration der beiden letzten Proben die Zersetzung des Bodenkörpers andeutet. Ein Kalkgehalt von ca. 3C/AS steht in guter Übereinstimmung mit den optischen und röntgenographischen Befunden, nach denen die Probe Hydrogranat enthält.

Da die Reaktionen dieser Versuche bereits nach 1 Monat abgebrochen wurden kommt ihnen selbstverständlich nicht die Bedeutung zu ^{denen} der Aufbauversuchsreihen, die z.T. über ein Jahr liefen. Diese Ergebnisse sind deshalb nur der Vollständigkeit halber hier angegeben.

7.) Gitterkonstanten der "kalten" Hydrogranate.

Die Auswertung der Röntgenfilme ließ nicht in allen Fällen die Entscheidung zu, ob Hydrogranate oder C_3AH_6 in den Bodenkörpern vorhanden waren. Die fraglichen Proben wurden deshalb nochmals mit einer Berthold'schen Zählrohrgoniometerkamera untersucht, um Reflexlagen exakt zu vermessen.

Das Goniometer war mittels eines Kalkspatkristalls auf die Glanz-

winkel erster, zweiter und dritter Ordnung der Spaltfläche justiert. Die Reproduzierbarkeit der Vermessung der Reflexe lag bei $\pm 0,02^\circ$.

Zur Vermessung der Proben wurde der 420 Reflex von reinem C_3AH_6 mehrere Male registriert, um Schwankungen, die durch verschiedene Präparatlagen entstehen konnten, auszugleichen. Die Gitterkonstante von C_3AH_6 war auf diese Art zu $a_0 = 12,558 \pm 0,007 \cdot 10^{-8}$ cm bestimmt worden. Die Auswertung aller Reflexe bis zu Winkeln bei $\angle = 45^\circ$ ergab bei Mittelung nach Gewicht für $a_0 = 12,556 \pm 0,007 \cdot 10^{-8}$ cm.

Mc Murdie hatte für C_3AH_6 $a_0 = 12,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$ gefunden. Die Gitterkonstante von Kalktongranat wurde von Menzer (Z.Krist. 63, 175, 1926) zu $a_0 = 11,84 \text{ \AA}$ bestimmt. Die kieselsäurehaltigen Zwischenglieder besitzen also Gitterkonstanten zwischen diesen beiden Grenzwerten. Nimmt man eine lineare Veränderlichkeit der Gitterkonstanten mit dem Kieselsäuregehalt (in Molen) an, so besitzen in diesem Falle die Zwischenglieder, die durch den Ersatz von 1 Mol SiO_2 durch 2 Mole H_2O entstehen, die in der folgenden Tabelle aufgeführten Gitterkonstanten.

Formel	a_0 (Å)
C_3AS_3	11,84
$C_3AS_2H_2$	12,08
C_3ASH_4	12,32
C_3AH_6	12,56

Leider gibt Mc Murdie nicht die verwendete Maßeinheit für die Gitterkonstanten an (metr. Å oder X-Einh.). Da die Maßeinheit der Mc Murdie'schen Werte nicht bekannt ist, können wir auf jeden Fall auch nicht entscheiden, ob unsere Angaben sich mit denen von Mc Murdie völlig decken.

Wir haben deshalb, wie schon unter 4a) mitgeteilt wurde, unsere Werte für C_3AH_6 und $C_3AS_{0,87H_4,26}$ als Eichpunkte für die Auswertung benutzt. Für die einzelnen Proben ergaben sich dann folgenden Gitterkonstanten und Kieselsäuregehalte; siehe Tabelle 14

Alle Präparate, die kubisches Material enthielten, ergaben Gitterkonstanten : $12,558 \text{ \AA} > a_0 > 12,353 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; es haben sich also in allen solchen Fällen Hydrogranatglieder gebildet.

Die kleinsten Gitterkonstanten besitzen die Präparate, die aus Meta-Kaolin-Tonerde hergestellt waren, die größten, die aus der Versuchsreihe mit C_3A_2S -Glas hervorgingen.

C) Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wir müssen der Diskussion der Einzelergebnisse vorausschicken, daß es infolge der erheblichen Reaktionsdauer derartiger Versuche nicht möglich war, unser gesamtes Arbeitsprogramm im Rahmen dieser Arbeit zu erledigen und daß wohl bei den meisten Versuchsreihen kein echtes Gleichgewicht erreicht wurde.

Über die einzelnen Befunde kann zusammenfassend folgendes mitgeteilt werden :

- 1.) Die Existenz der von zur Strassen und Strätling als Gehlenithydrat bezeichneten Verbindung C_2ASH_8 wurde durch unsere Experimente bestätigt. Die Verbindung bildet sich in kalkarmen ebenso wie in kalkreichen Lösungen, als primäre Neubildung im Vierstoffsystem C-A-S-H.
- 2.) Aus kalkübersättigten Lösungen ($> 120 \text{ mg C/100 ml}$) bildet sich zusätzlich zum Gehlenithydrat die von Flint und Wells (8) erstmalig beobachtete Verbindung C_4ASH_{14} .
- 3.) C_2ASH_8 wandelt bei längerem Verweilen in übersättigten CH-Lösungen in Hydrogranatglieder um.
- 4.) Die Bildung von Hydrogranaten findet auch schon in verdünnten CH-Lösungen statt, wenn das Tonerde-Kieselsäureverhältnis des anhydrischen Ausgangsmaterials oder von metastabilen CA- und CS-Lösungen, $A:S > 1$
Diese Tatsache erklärt sich wahrscheinlich durch die Bildung

relativ tonerdereicherer Lösungen, die die Übersättigung an Tonerde besitzen, welche für die Ausfällung von Hydrogranaten notwendig ist. Der Kieselsäuregehalt der Hydrogranatglieder, die aus solchen Lösungen ausfallen, bewegt sich um 0,5 Mol S/Mol C_3A .

- 5.) Bei Ansätzen mit Molverhältnissen des anhydrischen Materials von $A:S < 1$ bildet sich in kalkarmen und kalkreichen Lösungen neben C_2ASH_8 und C_4ASH_{14} zusätzlich $C_3S_2H_{2,5}$.
- 6.) Die Tonerde- und Kieselsäurekonzentration von Lösungen, die hexagonale Kalziumsilikoaluminathydrate enthielten, war in allen Fällen größer als die von Lösungen, in denen Hydrogranatglieder auftraten. Da außerdem niemals die Rückbildung hexagonaler Kalziumsilikoaluminathydrate aus Hydrogranaten beobachtet werden konnte, kann es als einigermaßen sicher gelten, daß die Hydrogranatmischreihe die stabilen Bodenkörper im System C-A-S-H bildet. In der Abb.4 kommt zum Ausdruck, daß die Summe der Tonerde- und Kieselsäuregehalte auch für die hexagonalen Verbindungen kleiner ist als die Tonerdelöslichkeit von C_3AH_6 . Da C_3AH_6 die kleinste Löslichkeit im System C-A-H besitzt, kommen weder dieser Verbindung noch den hexagonalen Kalziumaluminathydraten Existenzbereiche im Vierstoffsystem C-A-S-H zu.
- 7.) Die verringerte Kieselsäurelöslichkeit der Bodenkörper, die $C_3S_2H_{2,5}$ enthalten (Proben B_1-B_4 im Gegensatz zu A_1-A_4) läßt darauf schließen, daß diese Verbindung größere Stabilität besitzt als die hexagonalen Kalziumsilikoaluminathydrate. Da bei Ansätzen mit $A:S < 1$ auch in übersättigten Lösungen immer nur Gehlenithydrat, C_4ASH_{14} und $C_3S_2H_{2,5}$ beobachtet wurde, muß vermutet werden, daß ein Kieselsäureüberschuß über das Molverhältnis $A:S < 1$ die Beständigkeit der hexagonalen Kalziumsilikoaluminathydrate schützt. Da die Versuche B_1-B_4 nicht sehr lange reagierten, steht natürlich eine endgültige Klärung dieser Frage noch aus. Vielleicht läßt sich das Fehlen von Hydrogranat bei solchen Ansätzen dadurch erklären, daß die zur Bildung von Hydrogranaten notwendige Tonerdekonzentration in der Lösung dort nie erreicht wird.
- 8.) Die Gitterkonstanten der kubischen Bodenkörper ergaben Kieselsäuregehalte der dort vorkommenden Hydrogranatglieder, die den Wert 1 Mol S/Mol C_3A niemals überschreiten. Vermutlich wird diese Grenze bei Hydratationsreaktionen bei Zimmer-temperatur auch nicht überschritten.

9.) Zählrohrgoniometeraufnahmen der Bodenkörper der A-Reihe ergaben Gehalte von C_2ASH_8 und weitere Linien, deren Intensität mit fallendem Kalkgehalt geringer wurde. Die Intensität der Linien von C_2ASH_8 nimmt mit fallendem Kalkgehalt der Präparate zu. Diese Intensitätsverschiebungen lassen sich durch die Anwesenheit zweier Verbindungen mit verschiedenem jedoch stöchiometrischem Kalkgehalt in verschiedenen Mengen erklären (es liegen also keine Mischkristalle vor). Da sich optisch Gehalte von C_4ASH_{14} nachweisen ließen und zwar in den kalkreichen Bodenkörpern mehr als in den kalkarmen, kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß die zusätzlichen Linien dem Diagramm der Verbindung C_4ASH_{14} zuzuordnen sind.

Damit eröffnet sich eine Parallele zu den Befunden von Wells, Clarke und Mc Murdie (12) über die Kalziumaluminathydrate C_2AH_8 und C_4AH_{14} (s. System C-A-H). Offenbar unterscheiden sich die hexagonalen Kalziumaluminathydrate von den Kalziumsilikoaluminathydraten nur wenig hinsichtlich ihres Gitterbaues, denn die Röntgendiagramme zeigen "Familienähnlichkeit" etwa wie die Tonminerale. Wie dort muß ~~wohl auch im Falle~~ der Silikoaluminathydrate und Aluminathydrate ein gleiches Ordnungsprinzip für Tonerde bzw. Tonerde und Kieselsäure gewahrt bleiben, so daß Tonerde bzw. Tonerde-Kieselsäureschichten mit Kalkhydratschichten abwechseln. Durch verschiedenartig dazwischen geschaltete Portlanditschichten ($Ca(OH)_2$) wird die c-Konstante in zwei Stufen veränderlich, bei den hexagonalen Kalziumaluminaten $c_0 = 8,2 \text{ \AA}$ für C_4AH_{14} und $10,6 \text{ \AA}$ für C_2AH_8 (Wells und Mc Murdie).

Die Kalziumsilikoaluminathydrate könnten ähnlich gebaut sein. Taylor (11) vermutet, daß das Kalziumsilikathydrat I ($C_3S_2H_{2,5}$) innerhalb der Schichten einen ungestörten Aufbau aufweist, die Abstände der Schichten jedoch in unregelmäßiger Folge variieren können (Verbreiterung der Basisreflexe). Es ist also wenigstens wahrscheinlich, daß die Schichten relativ beständig sind und unter Umständen in Kalziumaluminaten eingebaut zu den Kalziumsilikoaluminaten führen können. Die Höhe einer solchen Schicht dürfte etwa die Höhe eines Kieselsäuretetraeders besitzen, das sind ca. $2 \text{ \AA}$.

Die c_0 -Konstante von C_2ASH_8 wurde von Fratini und Turriziani (9) zu $12,66 \text{ \AA}$, also ca. $2 \text{ \AA}$ größer als die c_0 -Konstante von C_2AH_8 ($c_0 = 10,6 \text{ \AA}$) bestimmt.

Die c_0 -Konstante von C_4AH_{14} wurde zu ca. $8,2 \text{ \AA}$ bestimmt. Es erfolgt also durch den Einbau von zwei Portlanditschichten (nach der Auffassung von Brandenberger (2) bestehen die Kalziumaluminathydrate aus CH und Hydrargillitschichten, die gegeneinander gedreht eine hexagonale Anordnung ergeben) eine Kontraktion der c_0 -Konstanten um $2,4 \text{ \AA}$. Vermutlich überlagern sich jedoch diese beiden Effekte, so daß als Nettoeffekt dann noch eine Kontraktion der Gitterkonstante um ca. $0,4 \text{ \AA}$ übrig bleibt. Die a_0 -Konstanten der Kalziumaluminathydrate und die von C_2ASH_8 sind ja gleich groß, also ist doch mit einem ähnlichen Bau innerhalb der Schichten zu rechnen.

Wir haben versucht, über diese Überlegung zu den Gitterkonstanten der kalkreichen Verbindung zu gelangen. Dazu wurden folgende drei Fälle untersucht :

- 1.) Durch Einbau von Kieselsäure wird die c_0 -Richtung von C_4AH_{14} um $2 \text{ \AA}$ aufgeweitet.
 c_0 für C_4ASH_{14} wird dann $10,2 \text{ \AA}$; $c/a = 1,16$.
- 2.) Durch den Einbau von 2-Portlanditschichten wird c_0 von C_2ASH_8 um $2,4 \text{ \AA}$ kontrahiert; es resultiert dann ein c_0 von $12,2 \text{ \AA}$ für C_4ASH_{14} .
- 3.) Beide Effekte überlagern sich mit gleichem Gewicht, dann wird $c_0 = 12,3$; $c/a = 1,38$.

Versuche, unsere Diagramme von C_2ASH_8 nach dem von Fratini und Turriziani (9) gegebenen Gitterkonstanten zu indizieren, zeigten, daß diese Indizierung keinen Anspruch an große Genauigkeit stellen kann. Im Mittel erhielten wir aus der Auswertung unserer Diagramme für $a_0 = 8,82 \pm 0,03$ und $c_0 = 12,57 \pm 0,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Dabei wurde über 20 Linien gemittelt.

Versuche, die Diagramme des kalkreichen Silikoaluminathydrats C_4ASH_{14} nach den genannten drei Fällen zu indizieren, gelangen nicht. Man stellt zwar eine große Ähnlichkeit der Linienlagen zum C_4AH_{14} (nach Wells, Clarke und Mc Murdie (12)) für einige Basislinien fest, es ist jedoch wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von C_2ASH_8 in allen solchen Proben nicht ohne weiteres möglich, eine Zuordnung der übrigen Linien durchzuführen. Man kennt ja das Diagramm von C_2ASH_8 ebenfalls nur mangelhaft.

Die Kalziumaluminathydrate ebenso wie die Kalziumsilikoaluminathydrate sind meist schlecht kristallisiert, geben deshalb nur verwaschene Linien, auch die von Wells, Clarke und Mc Murdie (12) durchgeführte Indizierung der Diagramme von C_2AH_8 und C_4AH_{14} hält nur schwer einer kritischen Betrachtung stand. Es scheint deshalb unzulässig, mehr zu sagen, als daß es sich bei diesen Verbindungen um relativ ähnliche Stoffe handelt. Die Frage nach dem Bauprinzip des Kalziumsilikoaluminats muß noch offen bleiben. Die Reindarstellung, sowohl von C_2AH_8 ebenso wie die von C_4AH_{14} ist deshalb schwierig, weil alle Körper metastabile Verbindungen sind, die bei längerem Verweilen in den Lösungen C_3AH_6 bzw. im System mit Kieselsäure in Hydrogranat umwandeln. Am ehesten gelingt noch der Aufbau von Gehlenithydrat durch Reaktion eines kalkarmen AS-Glases mit verdünnten Kalklösungen, weil in diesem Falle die Hydratation langsam erfolgt, sich die Lösungsgeschwindigkeit und die Kristallisationsgeschwindigkeit ungefähr die Waage halten und nie gesättigte Kalklösungen entstehen. Bei Fällungen, wie sie in den Versuchen A - E ausgeführt wurden, arbeitet man, wegen der guten Löslichkeit von CH im Gegensatz zu A und S, immer in einer bezüglich C_4ASH_{14} übersättigten CH-Lösung aus der Gemenge von C_4ASH_{14} und C_2ASH_8 ausfallen.

Im Hinblick auf die Hydratation von Zementen mit hohem C-A-S-Glasanteil kann man aus dieser Untersuchung folgendes schließen :

Eine gemeinsame Hydratation von C-A-Komponenten und C-S-Komponenten führt nicht zu getrennten C-A-H- bzw. C-S-H-Produkten, sondern zu quaternären Verbindungen. Vermutlich sind die Hydrogranate die stabilen quaternären Endprodukte solcher Reaktionen.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1 BOGUE, R.H. "The chemistry of portland cement"
Reinhold Publ. Cor. New York, N.Y. (1947)
- 2 BRANDENBERGER, Schw. Min. u. Petr. Mitt. 8 (1933) 569
- 3 CIRILLI u. MALQUORI, Ric. Sci. 14 (1943) 85-93 und
Rend. della Accademia delle Scienze fisiche
e matematiche, 7 (1947) 211-216
- 4 DREYFUS, "La Chimie des Ciments" Eyrolles, Paris (1950)
- 5 DYCKERHOFF, W., Diss. Ffm. (1925)
- 6 EICK, H. und D'ANS, J., Zement-Kalk-Gips 6 (1953) 197-302
7 (1954) 449
- 7 FLINT, E.P., WELLS, L.S. und Mc MURDIE, H.F.
J.R. Nat. Bur. Stand., 26 (1941) 13-33
- 8 FLINT, E.P. u. WELLS, L.S.
a: J.R. Nat. Bur. Stand., 27 (1941) 171-180
b: J.R. Nat. Bur. Stand., 33 (1944) 471-478
- 9 FRATINI, N. u. TURRIZIANI, P.
Ric. Sci. 24 (1954) 1654-57
- 10 KÜHL, H., "Zementchemie" Band 3, Verlag Technik, Berlin (1952)
- 11 TAYLOR, H.F.W. J. Royal. Soc., Teil I (1950) 3682
" " " u. HELLER, L. " " " " II (1951) 2397
" " " " " " " " " " III (1952) 1018
" " " " " " " " " " IV (1952) 2535
TAYLOR, H.F.W. " " " " V (1953) 163
- 12 WELLS, L.S., CLARKE, W.F. und Mc MURDIE, H.F.
J.R. Nat. Bur. Stand., 30 (1943) 30
- 13 ZUR STRASSEN, H. und STRÄTLING, W.
Diss. 84 Braunschweig (1938) und
Z. anorg. u. allg. Chem. Band 245 (1940)
267-278

Tabelle 1

Reaktionsprodukte Meta-Kaolin-Kalk nach
ZUR STRASSEN und STRÄTLING (13)

d(λ metr.)	Intensität
4,16	10
3,36	2
3,03	8
2,84	8
2,59	2
2,47	8
2,36	8
2,11	6
2,00	4
1,88	4
1,82	6
1,65	8
1,598	2
1,535	4
1,434	6
1,359	4
1,086	4
1,070	2
1,051	4
0,956	2
0,935	2
0,896	2
0,831	2
0,797	4

Tabelle 2

Zusammenstellung der Röntgendiagramme

C_2ASH_8 nach Börr	$C_3S_2H_2,5$ nach (11)	C_2AH_8 nach (12)	C_2AH_{14} nach (12)	C_4AH_6 nach (7)
d rel	d rel	d rel	d rel	d rel
12,68	10-11,5	8 10,6	10 8,2	10 5,13
6,34	5,3	1-6 5,3	8 4,1	6 4,45
4,27	3,08	10 3,55	6 3,9	6 3,36
4,14	2,80	6 2,87	8 2,9	6 3,14
3,068	2,40	4 2,09	3 2,73	4 2,814
2,879	2,14	2 2,54	4 2,64	2 2,68
2,852	2,04	4 2,48	6 2,55	2 2,57
2,621	1,81	6 2,11	4 2,45	6 2,47
2,495	1,66	5 1,955	4 2,37	4 2,30
2,436	1,52	2 1,835	4 2,31	2 2,04
2,366	1,40	4 1,667	6 2,24	6 1,99
2,127	1,23	1 1,591	4 2,06	4 1,815
2,085	1,18	1 1,443	6 2,000	4 1,742
2,045	1,11	2	1,951	2 1,710
1,897	1,075	1	1,766	4 1,679
1,863			1,670	6 1,595
1,752			1,637	4 1,572
1,692			1,554	2 1,484
1,665			1,500	2 1,407
1,605			1,475	2 1,372
1,459			1,400	4 1,342
1,440				4 1,298
1,404				4 1,283

T a b e l l e 3

Ansätze : Gehlenitglas + 1/2 ges. CH-Lösung, je 0,300 g $C_{2,031}AS_{0,990}$ -Glas + 150 ml CH-Lösung von 63,0 mg C/100 ml

Nr.	Reak- tions- dauer (Tage)	Zusammensetzung d. Leg.					Zusammensetzung des Bodenkörpers						Phasen
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	
		mg/100 ml					Mole						
1	2	68,40	2,75	1,25	2,20	0,30	4,80	1,00	1,80	-	-	-	-
2	5	64,20	3,65	1,50	1,60	0,26	3,25	1,00	2,05	-	-	-	-
3	7	61,74	1,25	0,20	1,30	0,20	2,33	1,00	1,06	-	-	-	-
4	9	61,62	0,96	0,10	-	-	2,25	1,00	1,03	-	-	-	-
5	14	59,20	0,55	0,05	0,80	0,20	2,50	1,00	1,60	-	-	-	-
6	27	50,60	0,95	0,30	0,50	0,60	2,21	1,00	1,00	0,020	0,004	7,31	GH
7	80	52,00	0,60	0,34	1,20	0,40	2,23	1,00	1,20	0,016	0,004	7,37	GH
8	107	59,70	0,40	0,54	1,40	0,48	2,26	1,00	1,13	0,020	0,003	7,55	GH
9	125	50,03	0,46	0,38	2,18	0,30	2,33	1,00	1,11	0,013	-	9,49	GH
10	155	47,73	0,53	0,68	1,80	0,40	-	-	-	-	-	-	GH
11	162	44,76	0,40	0,81	1,15	0,15	2,36	1,00	1,10	-	-	8,01	GH
12	216	43,73	0,45	0,32	1,60	0,20	1,94	1,00	1,17	-	-	7,90	GH
13	263	40,10	0,47	0,15	1,80	0,14	2,48	1,00	1,22	0,007	0,001	8,71	GH
14	168	39,80	2,00	2,86	1,07	0,20	2,148	1,000	1,012	0,007	0,001	7,38	GH
15	240	93,8	0,167	0,17	-	-	2,294	1,000	0,907	0,012	0,003	7,27	GH
14 : 2,0020 g $C_{2,013}AS_{0,990}$ + 150 ml CH-Lösung von 60,2 mg C/100 ml													
15 : 5,0000 g $C_{2,013}AS_{0,990}$ + 150 ml CH-Lösung von 122,9 mg C/100 ml													

T a b e l l e 4

Ansätze : C_3AS -Glas + 1/2 ges. CH-Lösung

je 470 mg $C_{2,98}AS_{0,958}$ + 150 ml CH-Lösung von 61,9 mg C/100 ml

Nach beendeter Hydratation zu C_2ASH_8 müßte eine Kalkkonzentration von 124,2 mg C/100 ml vorliegen.

Nr.	Reak- tions- dauer (Tage)	Zusammensetzung d. Lösung					Zusammensetzung des Bodenkörpers						Phasen
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	
		mg/100 ml					Mole						
1	6	82,4	0,60	1,36	0,88	0,20	2,57	1,00	1,14	0,015	0,002	7,69	GH + wenig HG
2	20	82,4	0,04	0,54	1,75	0,60	2,63	1,00	0,93	0,016	-	9,50	" + " " "
3	56	75,6	0,20	0,64	1,40	0,22	2,61	1,00	0,98	-	0,002	8,74	" + " " "
4	91	79,2	0,50	0,26	1,45	0,25	2,74	1,00	1,04	0,008	0,002	9,04	" + " " "
5	117	72,0	0,43	0,33	0,65	0,10	2,71	1,00	1,00	-	-	9,09	" + " " "
6	8 Mon.	79,2	0,22	0,30	0,65	0,10	2,41	1,00	0,98	0,008	0,002	10,77	" + " " "

6 : 2,3514 g $C_{2,98}AS_{0,958}$ + 750 ml CH-Lösung von 62,0 mg C/100 ml

T a b e l l e 5

Ansätze : C_3A_2S -Glas + ges. CH-Lösung

je 400 mg $C_{2,65}A_2S_{0,977}$ + 150 ml CH-Lösung von 121,8 mg C/100 ml

Bei völligem Umsatz zu C_3AH_6 und C_2ASH sollte der Bodenkörper aus der Lösung Kalk aufnehmen und es sollte noch eine Lösung von 34 mg C/100 ml damit im Gleichgewicht stehen.

Nr.	Reaktions- dauer (Tage)	Zusammensetzung der Lösung					Zusammensetzung des Bodenkörpers							Phasen
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O		
		mg/100 ml					Mole							
1	32	28,7	1,00	0,56	0,92	0,20	5,36	2,00	1,05	11,65				GH + HG
2	45	29,1	0,97	0,46	0,46	0,20	5,40	2,00	1,02	15,82	-	-		GH + HG
3	88	28,07	2,70	0,32	0,88	0,22	5,23	2,00	1,05	15,53	-	-		GH + HG
4	124	26,54	1,50	0,18	0,75	0,15	5,06	2,00	-	12,40	-	-		GH + HG
5	162	20,08	0,69	0,10	1,40	0,30	5,08	2,00	1,00	11,90	-	-		GH + HG
6	8 Mon.	23,50	1,31	0,50	0,74	0,20	5,27	2,00	0,985	15,60	0,012	0,002		GH + HG

6 : 2,0012 g $C_{2,65}A_2S_{0,977}$ + 750 ml CH-Lösung von 123,0 mg C/100 ml

T a b e l l e 6

Ansätze : C_3AS_2 -Reihe

je 400 mg $C_{3,059}AS_{1,910}$ + 150 ml ges. CH-Lösung von 121,1 mg C/100 ml

Bei Hydratation unter Bildung von C_2ASH_6 und $1/2 C_3S_2H_{2,5}$ müssen 17,9 mg C aus der Lösung aufgenommen werden, also eine Lösung von 109,1 mg C/100 ml resultieren.

Nr.	Reak- tions- dauer (Tage)	Zusammensetzung der Lösung					Zusammensetzung d. Bodenkörpers							Phasen
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O		
		mg/100 ml					Mole							
1	32	108,5	0,44	0,58	1,00	0,30	2,61	1,00	1,99	-	-	-	GH+C ₃ S ₂ H _{2,5}	
2	45	105,6	0,26	0,48	1,20	0,20	3,76	1,00	2,07	-	-	-	" "	
3	88	101,2	0,36	0,65	0,82	0,10	3,60	1,00	1,96	-	-	10,42	" "	
4	124	85,5	0,32	0,24	1,00	0,20	3,92	1,00	1,97	-	-	10,90	" "	
5	151	94,2	0,37	0,34	0,97	0,20	3,68	1,00	2,10	-	-	10,72	" "	
6	8 Mon.	101,9	0,15	0,25	-	-	3,58	1,00	1,85	0,008	0,002	12,23	" "	

6 : 1,9996 g $C_{3,059}AS_{1,91}$ + 750 ml ges. CH-Lösung von 123,0 mg C/100 ml

T a b e l l e 7

Ansätze : C_2AS -Glas + ges. CH-Lösung

je 1,0000 g $C_2,89AS_{0,958}$ + 300 ml CH-Lösung von 125,8 mg C/100 ml

Nr.	Reak- tions- dauer (Tage)	Zusammensetzung d. Lösung					Zusammensetzung d. Bodenkörper						Phasen
		CaO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Na_2O	K_2O	
				mg/100 ml						Mole			
1	15	129,4	0,74	2,60	0,85	0,22	2,78	1,00	0,996	9,63	-	-	GH
2	22	136,7	0,10	0,68	0,70	0,12	2,82	1,00	0,976	9,39	-	-	GH
3	57	108,0	0,65	0,28	0,81	0,15	3,32	1,00	0,981	6,21	-	-	HG
4	85	93,0	0,17	0,46	0,97	0,20	-	-	-	-	-	-	HG
5	125	103,2	0,08	0,05	0,48	0,25	3,36	1,00	0,971	5,67	-	-	HG

T a b e l l e 8

Ansätze : C_4AS -Glas + ges. CH-Lösung

je 0,5000 g $C_3,72AS_{0,755}$ + 300 ml ges. CH-Lösung von 121,2 mg C/100 ml

Nr.	Reaktions- dauer (Tage)	Zusammensetzung der Lösung					Zusammensetzung des Bodenkörpers					Phasen	
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O		K ₂ O
		mg/100 ml					Mole						
1	28	127,5	6,40	0,92	0,57	0,10	3,71	1,00	0,772	7,42	-	-	HG+CH+GH±C ₄ ASH ₁₄
2	58	124,8	2,32	0,24	-	-	3,74	1,00	0,820	6,65	-	-	HG+CH+GH±C ₄ ASH ₁₄
3	68	124,3	0,12	0,28	0,40	0,05	3,85	1,00	0,783	6,75	-	-	HG+CH+GH±C ₄ ASH ₁₄
4	105	123,2	0,13	0,05	0,43	0,10	3,54	1,00	0,774	6,77	-	-	HG+CH+GH±C ₄ ASH ₁₄
5	5 Mon.	131,3	0,09	0,27	0,42	0,05	3,81	1,00	0,759	6,38	-	-	HG+CH+GH±C ₄ ASH ₁₄

T a b e l l e 9

Ansätze : C_7AS -Glas + ges. CH-Lösung

je 0,5000 g $C_{7,39}AS_{0,956}$ -Glas + 300 ml ges. CH-Lösung von 130,8 mg C/100 ml

Nr.	Reak- tions- dauer (Tage)	Zusammensetzung der Lösung					Zusammensetzung des Bodenkörpers						Phasen
		CaO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Na_2O	K_2O	
				mg/100 ml					Mole				
1	21	148,0	0,65	1,12	0,40	0,08	6,60	1,00	0,977	14,95	0,008	0,002	CH
2	55	134,2	0,96	0,16	0,45	0,07	7,42	1,00	1,08	11,80	-	-	CH + HG
3	63	131,1	0,20	0,16	0,35	0,02	7,04	1,00	0,94	10,11	-	-	CH + HG
4	5 Mon.	133,3	0,05	0,10	0,30	0,04	7,27	1,00	1,02	12,69	-	-	CH + HG

T a b e l l e 10

Ansätze : C_6A_2S -Glas + ges. CH-Lösung

je 0,5000 g $C_{6,119}A_2S_{0,947}$ + 300 ml ges. CH-Lösung von 120,2 mg C/100 ml

Nr.	Reak- tions- dauer (Tage)	Zusammensetzung der Lösung					Zusammensetzung des Bodenkörpers					Phasen
		CaO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O		
				mg/100 ml					Mole			
1	28	116,9	0,15	0,80	0,42	0,05	9,69	2,79	1,00	-	-	
2	40	124,9	0,02	0,40	0,60	0,15	6,51	2,00	1,03	11,30		HG + CH + GH
3	58	118,1	0,10	0,24	0,40	0,10	6,37	2,00	0,96	11,36		HG + CH + GH
4	96	123,3	0,04	0,02	0,55	0,12	6,55	2,00	0,95	11,51		HG + CH + GH
5	5 Mon.	121,9	0,012	0,21	-	-	6,40	2,00	0,99	19,93		HG + CH + GH

5 : 1,0000 g $C_{6,119}A_2S_{0,947}$ + 750 ml ges. CH-Lösung von 122,3 mg C/100 ml

T a b e l l e 11

Ansätze :

Nr. 20 1,0003 g $AS_{0,855}$ + 2,428 g C + 200 ml ges. CH-Lösung

Nr. 21 1,0001 g $AS_{0,855}$ + 1,424 g C + 200 ml ges. CH-Lösung

Nr.	Reak- tions- dauer (Mon.)	Zusammensetzung der Lösung					Zusammensetzung d. Bodenkörpers					Phasen
		CaO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Mole	
		mg/100 ml										
20	10	129,1	0,98	0,36	1,24	2,70	6,78	1,000	0,868	8,75		CH + HG
21	10	133,5	0,96	0,48	0,80	2,70	6,86	1,000	0,915	9,19		CH + HG

Diese beiden Bodenkörper enthalten große Mengen kristallines CH. Die Entkalkungsversuche ergaben, daß neben einer gesättigten Lösung von CH Bodenkörper der Zusammensetzung $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot aq$ vorliegen.

T a b e l l e 13

Fällungen aus übersättigten Lösungen von Ca-Silikat und Ca-Aluminat

Nr.	Reak- tions- dauer (Tage)	Zusammensetzung d. Lösung					Zusammensetzung des Bodenkörpers			
		CaO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
		mg/100 ml							Mole	
I	94	128,5	0,06	0,05	0,20	0,98	20,31	2,86	1,00	30,15
II	94	123,4	0,06	0,08	0,20	1,43	8,54	2,14	1,00	15,03
III	94	103,1	0,15	0,10	0,20	1,10	3,18	1,05	1,00	10,82
IV	94	120,8	0,15	0,07	0,20	1,10	4,53	1,00	1,85	13,07
V	94	120,3	0,10	0,07	0,10	1,05	7,80	1,00	2,75	16,65
A ₁	41	117,6	0,032	0,10	0,10	0,43	4,17	1,00	1,046	11,44
A ₂	41	102,1	0,192	0,11	0,08	0,43	3,11	1,00	1,043	11,00
A ₃	41	74,3	0,306	0,13	0,09	0,42	2,93	1,00	1,040	10,26
A ₄	41	47,5	0,592	0,13	0,10	0,37	2,78	1,00	1,027	9,49
B ₁	43	114,2	0,084	0,05	0,07	0,32	7,29	1,00	2,015	16,38
B ₂	43	114,9	0,092	0,02	0,07	0,35	5,20	1,00	1,980	13,74
B ₃	43	80,64	0,186	0,04	0,07	0,37	4,62	1,00	2,100	14,15
B ₄	43	54,00	0,512	0,07	0,07	0,37	4,43	1,00	2,000	13,12
C ₁	48	123,73	0,176	0,04	-	-	6,46	2,00	1,036	19,79
C ₂	48	110,49	0,268	0,06	-	-	5,98	2,00	1,207	23,70
C ₃	48	77,71	0,608	0,06	-	-	5,64	2,00	1,176	10,15
C ₄	48	56,80	1,92	0,08	-	-	5,22	2,00	1,557	18,89
D ₁	48	119,70	0,552	-	-	-	11,34	3,00	2,38	35,35
D ₂	48	119,55	0,300	-	-	-	12,44	2,00	3,22	28,00
F ₁	57	130,30	0,31	0,04	0,20	0,80	3,86	1,00	0,922	19,58
F ₂	57	124,30	0,20	0,08	0,20	0,73	5,50	1,00	1,231	26,21

Tabelle 12

Ansätze der Fällungen $A_1 - E_1$

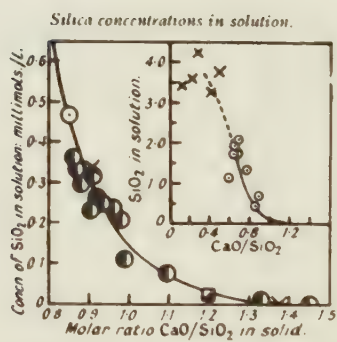
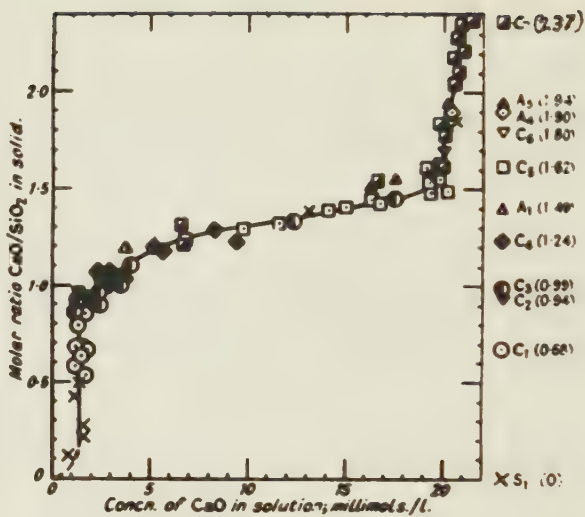
Bez.: Molverhältnis	Lösungsgehalt	Phasengehalt nach der Reaktion
I	35 3 1	übersättigt HG + CH
II	20 2 1	" HG + CH
III	10 1 1	" GH +
IV	23 1 2	" GH + $C_3S_2H_{2,5}$ + OH
V	35 1 3	" GH + $C_3S_2H_{2,5}$ + OH
A_1	4 1 1	gesättigt GH + $C_4ASH_{1,4}$
A_2	4 1 1	$3/4$ GH + $C_4ASH_{1,4}$
A_3	4 1 1	$1/2$ GH + $C_4ASH_{1,4}$
A_4	4 1 1	$1/4$ GH + $C_4ASH_{1,4}$
B_1	7 1 2	gesättigt GH + $C_3S_2H_{2,5}$ + OH
B_2	7 1 2	$3/4$ GH + $C_3S_2H_{2,5}$ + OH
B_3	7 1 2	$1/2$ GH + $C_3S_2H_{2,5}$
B_4	7 1 2	$1/4$ GH + $C_3S_2H_{2,5}$
C_1	8 2 1	gesättigt HG + CH + GH
C_2	8 2 1	$3/4$ GH + HG + CH
C_3	8 2 1	$1/2$ GH + HG
C_4	8 2 1	$1/4$ GH + HG
D_1	11 3 2	gesättigt GH, C_3AH_6 + OH, HG
E_1	12 2 3	gesättigt GH, $C_3S_2H_{2,5}$ + OH
F_1	4 1 1	gesättigt GH + $C_4ASH_{1,4}$
F_2	4 1 1	gesättigt GH + $C_4ASH_{1,4}$

Tabelle 14

Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen *

Probennummer	Gitterkonst. a_0 ($\text{\AA}$ metr.) $\times 10^{-8}$ cm	Kieselsäuregehalt aus a_0 berechnet
C_3A_2S		
1	-	-
2	12,481	0,34
3	12,497	0,26
Tabelle 5	12,481	0,34
5	12,481	0,34
6	12,481	0,34
C_6A_2S		
1	12,421	0,60
2	12,421	0,60
3	12,421	0,60
Tabelle 10	12,436	0,52
4	12,436	0,52
5	12,436	0,52
C_7AS ges.		
3	12,354	0,86
Tabelle 7	12,384	0,74
5		
C_4AS ges.		
3	12,406	0,66
Tabelle 8	12,376	0,77
4		
5	12,436	0,55
C_7AS ges. Tabelle 9		
4	12,474	0,36
AS		
20	12,353	0,87
AS		
21	12,398	0,70
C_3AS 1/2 ges. Tabelle 4		
6	12,420	0,60

* $C_3AH_6 = 12,558 \pm 0,007 \cdot 10^{-8}$ cm = 0,00 Mol S
 $C_3AS_{0,87}H_{4,26} = 12,353 \pm 0,007 \cdot 10^{-8}$ cm = 0,87 Mol S



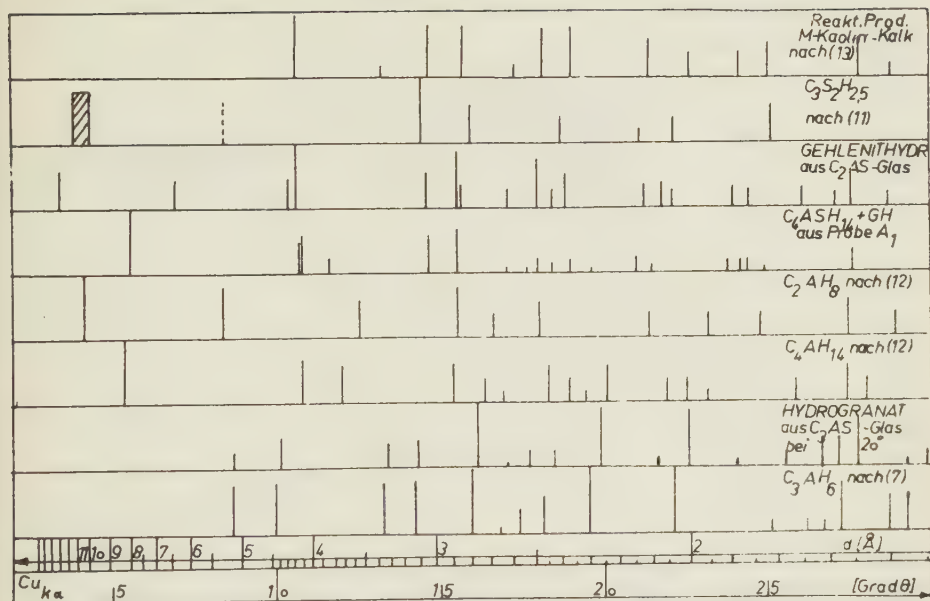


ABBILDUNG Nr.2

Dess.
Diss. 1934

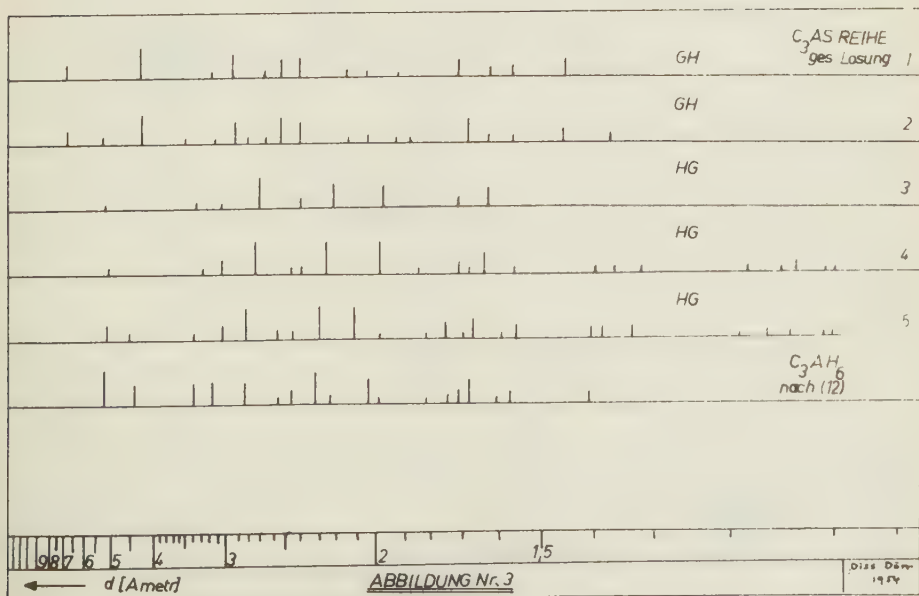
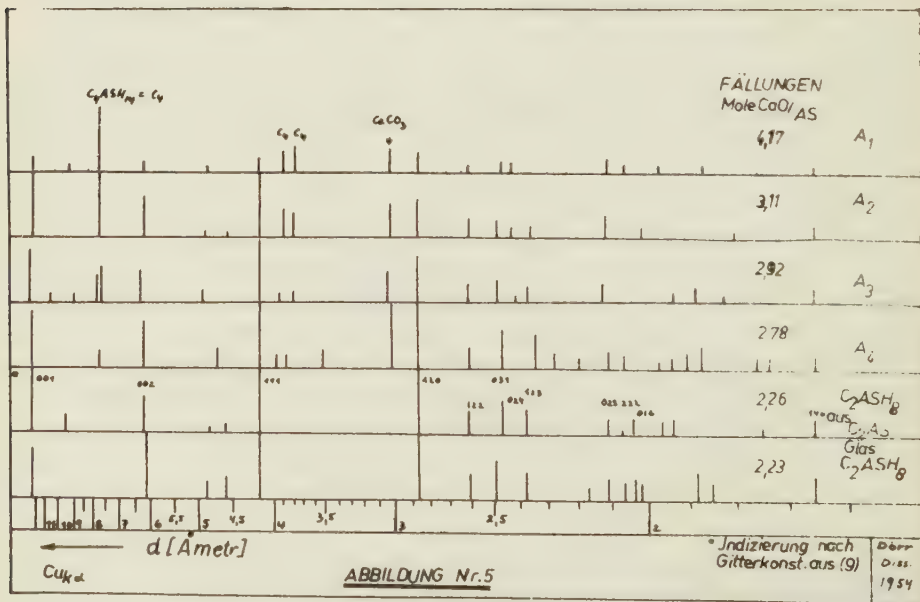
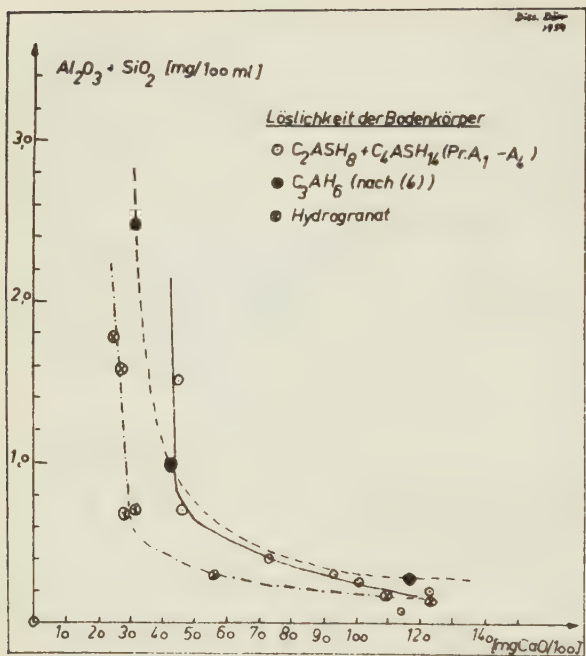
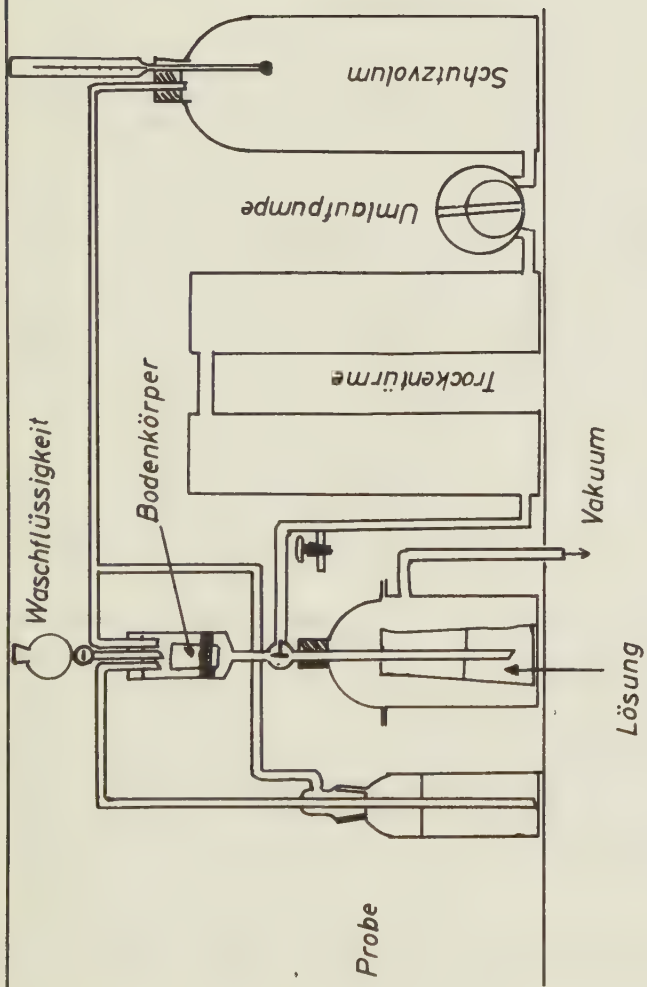


ABBILDUNG Nr.3

Diss Dess.
1934





TROCKENAPPARATUR

L e b e n s l a u f

Am 3. Juli 1924 wurde ich als Sohn des Reallehrers Gottfried Dörr und seiner Ehefrau Margarete, geb. Schönmehl in Mainz Kastel geboren.

Meine Kindheit verbrachte ich im Elternhause in Mz.-Kastel und trat 1930 in die Vorklasse der St.Marienschule in Mainz ein, die ich bis 1933 besuchte. Nach Übertritt in die Sexta dieser Schule erhielt ich dort Unterricht bis 1938 und trat, als die Marienschule geschlossen wurde, in die Klasse 6 der Joh.Gutenberg-Schule, Oberschule für Jungen in Mainz über, an der ich 1941 die Abiturprüfung bestand.

Nach Ableistung einer Arbeitsdienstpflicht von 3 Monaten wurde ich im September 1941 Soldat und geriet nach 1 1/2-jähriger Ausbildung und 1/2-jährigem Fronteinsatz bei der Panzertruppe in Nord-Afrika 1943 in amerikanische Kriegsgefangenschaft.

Nach 3-jähriger Gefangenschaft in den Südstaaten der USA begann ich im Mai 1946 das Chemie-Studium an der Joh.Gutenberg Universität zu Mainz, wo ich im Juli 1948 das Diplom-Vorexamen in Chemie bestand. Seit dieser Zeit war ich am Institut für Mineralogie und Petrographie dieser Universität als Hilfsassistent tätig. Die Diplom-Prüfung in Chemie bestand ich im Juli 1952 und konnte ab Mai 1953 mit meiner Dissertation beginnen, die ich im November 1954 abschließen konnte.

Seit Februar 1955 bin ich bei der Firma JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN, Mainz als Chemiker und Mineraloge tätig.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Mineralogie und Petrographie der Johannes-Gutenberg-Universität zu Mainz ausgeführt.

Es ist mir ein besonderes Anliegen dem Ordinarius für Mineralogie und Petrographie, Herrn Professor Dr.E. BAIER, meinem verehrten Lehrer, für seine Betreuung während meines gesamten Studiums und für seine immerwährende Anteilnahme und für sein großes Interesse an dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Herrn Dr. H.ZUR STRASSEN, Hauptlaboratorium der Dyckerhoff Zementwerke A.G., Werk Amöneburg, auf dessen Anregung die Arbeit ausgeführt wurde, danke ich bestens für seinen Rat bei der Problemstellung und der Durchführung der Experimente.

Ferner danke ich den Herren der Hauptverwaltung der Dyckerhoff-Zementwerke A.G. für ihr freundliches Interesse und die Überlassung der Apparate, Chemikalien und finanziellen Mittel, welche die Durchführung der Arbeit ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. H.E. VON STEINWEHR, der mich bei allen röntgenographischen Problemen immer gerne beriet.

Ich danke auch der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Überlassung einiger Apparate sowie den Herren Professor Dr.ROYEN (Anorg.chem.Institut d.Joh.Wolfg.Goethe-Universität Frankfurt/Main) und Dr. JAGODZINSKY (Max Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg) für die Ermöglichung einiger Röntgenaufnahmen mit Zählrohrgoniometern sowie der Firma SEIFERT, Hamburg für die freundliche Überlassung des Röntgengerätes.

Mein Dank gilt auch all denen, die meine Arbeit durch ihr Interesse gefördert haben.

Mainz, im November 1954





